ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

VIERUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 45 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1933

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Bolliger, A., Die titrimetrische Bestimmung von Perchloraten. Ein Beitrag zur Mikroanalyse des Kaliums 403

Brintzinger, H. und **Jahn, E.**, Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse. I. Mitteilung: Die fällungsanalytische potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen, sowie einer Reihe von Metall-Ionen unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden (mit 11 Abbildungen) 396

Brintzinger †, Johanna und **Brintzinger, H.**, Ein neuer Weg des Nachweises von Barium, Strontium und Calcium im systematischen Gang der Analyse (mit 3 Abbildungen) 166

Brückner, K., Bestimmung kleiner Selenmengen in Schwefelkiesen 305

Brunck, O., Die gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums und seine Trennung von Magnesium 81

Castiglioni, A., Über die Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen 96

Chirnoagá, E., Titration von Jod neben Jodid und Jodat 252

Dubský, J. V. und **Bencko, V.**, 1-2 Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure als Reagens zum Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel . . 19

Dubský, J. V. und **Dostál, V.**, Die Arbeitsweise mit Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse (mit 2 Abbildungen) 21

Gawrilenko, E., Zur Frage der Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen durch Verbrennung derselben in der calorimetrischen Bombe 24

Goeke, O., 25 Jahre „Eisenoxyd nach L. Brandt“ 232

Grigorjeff, P. N., Eine Methode zur Schnellanalyse von Portlandzement 249

Hegedüs, M., Über die Schwefelbestimmung in Sphalerit und in anderen Mineralien (mit 1 Abbildung) 101

Herfeld, H. und **Gerngroß, O.**, Nachweis und Bestimmung von Kobalt mittels 1,2-Nitro-Naphthols 7

Jensen, K. A., Einige neue fluorescierende Indikatoren 177

Jensen, K. A. und **Rasmussen, O. V.**, Zur acidimetrischen Bestimmung von Sulfid und Hydrosulfid nebeneinander 180

Jurany, H., Bestimmung der Chlorogensäure im Rohkaffee. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kaffees 225

Komarowsky, A. S. und **Korenman, I. M.**, Das Verhalten von Zirkonium, Thorium und einigen seltenen Erden zu Chinalizarin 247

Lindner, J., Über die Störung der maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Baritlaugen . . . 1

Linke, B. und **Preissecker, H.**, Zur quantitativen Bestimmung des Zinns mittels Fällung als Stannosulfid 238

Ljunggren, G., Ein neuer Typus einer Meßspritze für analytische Zwecke (mit 2 Abbildungen) 240

Seite

Lockemann, G. und **von Bülow, B. Fr.**, Über den Nachweis kleinster Arsenmengen nach Gutzeit (mit 1 Abbildung) 322

Lockemann, G. und **Kunzmann, Th.**, Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor, besonders in Mineralwässern 385

Mahr, C., Colorimetrische Wismutbestimmung (mit 1 Abbildung) . . 161

Mohler, H. und **Almasy, F.**, Spektrophotometrische Untersuchung der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin (mit 1 Abbildung) 17

Mohler, H. und **Benz, H.**, Die Farbenreaktionen des Mandelöls und des Aprikosenkernöls 184

Nagy, vitéz L. und **Dickmann, A.**, Titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Nicotin 12

Neumann, W., Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen. I. Mitteilung. Untersuchungen mit Wasser. Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetztem destillierten Wasser beim Erhitzen und Wiederabkühlen. Einfluß verschiedener Proberöhrenmaterialien (mit 1 Abbildung) . 89

Pertschik, F. S., Schnellanalyse von Wasserglas 23

Rienäcker, G. und **Schiff, W.**, Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen. 2. Mitteilung: Über den Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon 409

Rienäcker, G. und **Schiff, W.**, Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen. 3. Mitteilung: Nachweis von Tantal und Niob in Mineralien 415

Ripan, Raluca, Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden 331

Ripan, Raluca, Die argentometrische Bestimmung von Selenocyaniden mit Adsorptionsindikatoren nach Fayans. 335

Scheinkmann, A. J. und **Politzschuck, A. B.**, Nachweis der Erdalkalimetalle. 4. Mitteilung über qualitative Analyse mit kleinen Mengen 192

Schwalbe, Carl G. und **Just, Gertraud**, Zur Kenntnis der Fluornatriumbestimmung nach Penfield (mit 2 Abbildungen) 86

Tananaeff, N. A. und **Michaltschischin, G. T.**, Tüpfelmethode zur annähernden quantitativen Bestimmung des Platins 188

Thiel, A., Ursprung und Entwicklung der Absolutcolorimetrie mit Hilfe von Graulösungen (mit 2 Abbildungen) 170

Velculescu, A. J. und **Cornea, Jeaneta**, Erkennung von Jodiden auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 255

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von **H. Brückner. W. Dehio. W. Forst. L. Fresenius. R. Fresenius. A. Schleicher.**

Bemusterung von zinkischen Weißlagermetallen (W. Boehm und W. Jorre) 28

Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen (W. Böttger) 29

Flammenspektroskopische Unterscheidung von Lithium und Strontium (E. Macciotta). 30

Geschwindigkeit der Auflösung von Eisen und Nickel durch Königswasser (C. F. Bonilla) 30

Kohlensäurebestimmung (A. Craig. J. Pritzker und R. Jungkunz) [mit 1 Abbildung] 30

Seite

Entfärbungsmittel (O. Eckart. J. Vinas) 31

Graphisches Verfahren zur Berechnung der Trennungsmöglichkeiten fester Substanzgemische durch Lösen und nachfolgendes Krystallisieren (E. A. Guggenheim und W. H. Campbell) 31

Gasabsorption (P. Haack) 31

Filtration (L. Kaufmann) [mit 1 Abbildung] 32

Bestimmung des spezifischen Gewichts staubförmiger Substanzen (W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt) [mit 1 Abbildung] . 32

Gasanalyse (A. E. Krogh. E. Posner und R. A. Melikowa. K. I. Skärblom. W. J. D. van Dyck. F. Hamon, A. Mayer und L. Plantefol. K. W. Hetzel. I. M. Korenman. A. Heller und M. Horn. A. A. Gawrilow. P. W. Wilson, F. S. Orcutt und W. H. Peterson. J. H. Severyns, E. R. Wilkinson und W. C. Schumb. W. Deckert. I. G.-Farbenindustrie. N. A. Ziegler. H. A. Romp. R. Lanzmann. Fr. Lieneweg) 34

Literatur (B. Bavink. F. Körber und E. Schiebold. P. Debye und H. Menke. K. Herrmann. H. Mark. F. Regler. J. Hengstenberg. V. M. Goldschmidt. G. von Hevesy. J. J. Trillat. C. Gottfried. J. D. Bernal. F. Wever. G. von Hevesy und E. Alexander. R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum. Robert Schwarz. I. N. Longinescu. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck. H. Mark und M. Polanyi. P. Debye. A. March. Fritz Löwe. Verein Deutscher Ingenieure) 193

Quantitative Spektralanalyse (K. Kellermann und O. Schließmann. K. Kellermann. G. Scheibe und G. Limmer. Barrat. G. Scheibe. P. Gmelin. F. Twyman und A. A. Fitch. F. Twyman und A. Harvey. G. Haidhausen. F. Waibel. O. Findeisen) 196

Extraktionsapparate (J. Friedrichs. S. A. Lough. H. Paget. H. Barsch. J. Großfeld. E. Thielepape. W. H. Stevens) [mit 4 Abbildungen] 201

Korngrößenverteilung (W. Kunitz. H. Lehmann. A. H. M. Andreasen. C. A. Lindbergh. R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch) [mit 2 Abbildungen] 204

Probenahme (E. Barnitzke. D. Brunton. J. A. Scherrer und G. E. F. Lundell. H. Gehle. F. Hildebrandt. E. Schiller) [mit 1 Abbildung] 257

Kolloidchemie (N. N. Andrejew. C. R. Johnson. Firma Ph. Müller G. m. b. H.) 259

Indikatoren (C. Naegeli und A. Tyabji. K. Harrison. P. F. Thompson) 260

Beitrag zur analytischen Verwertung von Katalysenreaktionen (F. Feigl und E. Fränkel. C. Paal und L. Friederici. F. Feigl) 337

Anwendung der Ätznatronschmelze in der analytischen Chemie (O. Brunck und R. Höltje) 340

Vergleichende Untersuchungen über die jeweilige Zusammensetzung des aus der Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat entstehenden Niederschlags (P. Dubois) 342

Quantitative Trennung wasserfreier Gemische von Metallsulfaten durch thermische Zersetzung (H. H. Willard und R. D. Fowler) 343

Einwirkung von Hydroxylamin als Fällungsmittel in neutraler oder saurer Lösung auf verschiedene Kationen (J. C. Roldán) 343

Quecksilberammoniakverbindungen (B. Solaja, M. Kranjčević und M. Kockar) 344

Seite

Röntgenspektroskopie (R. Berthold. W. Noddack. R. Glocker. P. Günther und I. Stranski. N. H. Moxnes. E. Delauney. P. Scherrer und P. Stoll). 344
Dialyse (A. A. Schmidt. H. Raab) [mit 1 Abbildung] 347
Colorimetrie (K. Fischer. K. Mayer. H. Richter. G. Lockemann, W. Ulrich und Th. Kunzmann) 349
Quantitavive Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen (F. Emich. E. Wiesenberger. H. Mache) 423
Temperatur-Messung und -Regulierung (W. Goedecke. A. Grunert. H. Löber. H. Moser. H. Abraham) 425

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von **H. Brückner. D. Brzeziner. W. Dehio. L. Fresenius. W. Fresenius P. Haas. W. M. Hartmann. C. Mahr. L. da Rocha-Schmidt.**

Zinn, Arsen und Antimon (B. Hirsch. W. M. Muldowney. J. Haege. A. M. Botschwar und A. M. Potapowa. D. Lombardo. K. L. Ackermann. D. Barković) 42
Kupfer (B. Batscha. J. M. Kolthoff und E. A. Pearson. L. Cuny. J. Golse. H. N. Thomson) 44
Cadmium (G. B. Hills. N. F. Budgen) 46
Nachweis und Bestimmung des Aluminiums (K. Kershner und R. D. Duff. V. Vieböck und C. Brecher. J. Clarens und J. Lacroix. H. L. Davis. A. G. C. Gwyer und N. D. Pullen. Bergmann. W. D. Bancroft, H. L. Davis und E. C. Farnham. L. H. Callendar. H. Wagner und H. Kolb. M. I. Schubin. L. Szegö. E. R. Caley. R. W. Bridges und M. F. Lee) . 46
Nachweis und Bestimmung der Halogene (R. Montequi und E. Otero. E. M. Gerstenzang. C. Palmeri und G. Rizzi. A. Sconzo. G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu. J. Bougault. J. Bougault und E. Cattelain. A. Wassiljew und E. Stutzer. A. G. Bajtschikow. A. Roussy) 52
Mikrochemie (Fr. L. Hahn. J. M. Kolthoff. A. A. Benedetti-Pichler. W. Böttger. A. Martini. R. Strebinger. R. Strebinger und H. Holzer. F. Goldberger und O. Kienberger. E. Grünsteidl. G. Ettisch und J. Tamchyna. G. Ettisch, M. Domontowitsch und P. v. Mutzenbecher. G. Ettisch und O. Einstein. I. M. Korenman. G. Spacu und O. Voicu. K. M. Filimonowitsch. A. de Sweemer. W. Gluud, K. Keller und W. Klempt. N. Parravano und A. Pasta. E. Kronmann und V. Bibikowa. J. Winckelmann. M. Nießner. H. J. van Royen und Elfriede Ammermann. R. Wollner. G. Kögel. F. Feigl und E. Rajmann. F. Pavelka. W. Biltz. F. Feigl. F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann. F. Feigl und P. Krumholz. J. Tischer. F. W. Parker und J. F. Fudge. R. R. Mc Laughlin. M. Mousseron. M. Mousseron und Mlle. Cros. R. Vanossi und R. Ferramola. V. Cuttica und L. Bonamici. R. B. Moore. B. Minz. L. Pincussen und W. Roman. T. Asada. Ch. Zbinden. J. Golse. F. Patat. A. Verdino. F. Pavelka und Hermine Morth. L. Moser und W. Reif. J. Lindner und N. Figala. Ph. C. Scherer und W. W. Sweet. Ch. A. Kraus und W. B. Dexter. Chatron. W. Denis und L. Reed. F. A. Hoppe-Seyler. F. Pregl. H. von Kolnitz und R. R. Remington. G. M. Karns. E. Rauterberg. Sch. R. Zinzadze. H. Kleinmann. F. Hecht. J. Donau. F. Hecht und W. Reich-Rohrwig. P. Jannasch. H. Hueber. J. A. Krenner. W. Noll. H. Vater) [mit 2 Abbildungen] 111

Seite

Literatur (Ida und Walter Noddack. R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel. P. Pascal. E. Dittler. A. Köhler) 206

Persulfate (J. H. van der Meulen) 207

Titrimetrische Bestimmung von Caroscher Säure, Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander in demselben Analysengang (K. Gleu. A. Rius) 209

Bestimmung des Goldes (H. Borchers. G. Tammann. B. Kerl-C. Krug. C. Schiffner. F. Michel) 213

Literatur (Gg. Vortmann) 263

Sulfatbestimmung (Fr. L. Hahn und R. Keim. R. Keim. J. N. Friend und W. N. Wheat. E. A. Nikitina und A. W. Babajewa. J. M. Kolthoff und E. B. Sandell. P. Grigorjew und S. Korol. N. A. Tananaeff. E. König. D. Northall-Laurie. M. G. Raeder. F. Feigl. J. M. Kolthoff) . . . 264

Nachweis von Sulfit-Ion (W. E. Malinowski) 277

Kohlenstoffbestimmungen in Metallen (N. M. Ketow) 277

Bestimmung der Alkalimetalle (N. H. Furman, E. R. Caley und I. C. Schoonover. E. R. Caley. R. A. Mc Cance und H. L. Shipp. G. van der Lingen. G. B. van Kampen und L. Westenberg. W. U. Behrens. E. M. Emmert. E. Rupp und A. Poggendorf. G. F. Smith und A. C. Shead. H. Tollert. B. Kamiénski und K. Karczewski. T. Gaspar) 350

Bestimmung von Rhodanid (H. A. Pagel und O. C. Ames. H. A. Pagel und H. J. Koch). 355

Sulfit (J. Lukas) 359

Anwendung von Benzidin zur Untersuchung von Mineralien (M. Dominikiewicz. F. Feigl) 360

Literatur (R. Lieber) 427

Schwefelbestimmung in Pyriten (I. S. Wladimirow. E. J. Stuber und R. M. Kulwarskaja. I. A. Lewin und G. W. Rabowski. St. Ostrowski. H. A. J. Pieters und M. J. Mannens) . . 438

Gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Gesichtspunkt des Löslichkeitsproduktes des Hexahydrats des Ammoniummagnesiumphosphats (N. A. Tananaeff und P. S. Sawtschenko) 430

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von **L. Fresenius.**

Literatur (P. Karrer. Hans Meyer. Julius Schmidt. L. Vanino. A. F. Holleman. L. Ekkert. K. Bernhauer. K. Freudenberg. R. Cornubert. R. Wizinger. P. Pfeiffer. F. F. Nord. H. Molisch) 277

1. Elementaranalyse.

Von **E. Baer. H. Brückner.**

Stickstoff (V. A. Toscani. H. Lundin und J. Ellburg. J. Ellburg. H. Kühl und P. G. Gottschalk. Vincente Colobraro. A. Ronchèse. C. F. Davis und M. Wise. R. M. Sandstedt) 280

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von **E. Baer. H. Stettiner.**

Ameisensäure (E. E. Moore und E. I. Fullmer. R. G. C. Oldeman) 54

Essigsäure (E. Tschirch. E. Charles. L. Daniel. K. Täufel und G. A. Haber) 55

Seite

Milchsäure (K. Brauer. E. Tikkanen. Z. Dische und D. Laszlo. K. J. Anselmino) 57

Benzoesäure (A. N. Leather. G. W. Monier-Williams. E. T. Illing) 57

Salicylsäure (O. A. Kulskaja. R. Berg, W. Grimmer und A. Müller) 58

Methylalkohol (G. Reif. J. Kuhlmann und J. Großfeld) . . 282

Verbrennung auf nassem Wege (V. Michl. R. Lantz) 360

Kohlenwasserstoffe (E. W. Washburn. K. A. Kobe. H. R. Ambler. Helen S. Gilchrist und Berta Karlik. R. W. Hoff. G. Groh und E. Faltin. H. Ph. Reichel) 361

Naphthole und Naphtholderivate (G. de Haas. N. Schoorl. J. S. Harland, St. D. Forrester und D. Bain) 365

Organische Metallverbindungen (D. L. Tabern und E. F. Shelberg. St. Ansbacher, R. E. Remington und F. B. Culp. H. N. Das-Gupta. L. Petri. E. P. Fenimore und E. C. Wagner. G. Illari. N. A. Waljaschko und P. K. Wirup) [mit 1 Abbildung] 365

Nitroverbindungen (L. Desvergnes) 369

Identifizierung von Indoläthylamin (L. Klein und J. F. Wilkinson) 369

Phenole (M. François und L. Seguin. J. Contzen. A. D. Marenzi. O. Folin und A. D. Marenzi. O. Folin und V. Ciocalteu. J. H. Quastel. A. P. Polosow. J. A. Shaw. D. O. Jones, M. A. Prahl und J. R. Taylor. C. E. Sage und H. R. Fleck) 370

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von **W. Dehio. L. Fresenius. R. Strohecker.**

Safranverfälschung (F. Bodinus. Else Nockmann. R. Kržižan. H. Schmidt-Hebbel) . . . . . .

Tabak (C. Pyriki. A. Heiduschka und E. Post. E. Waser und Marta Stähli. A. Wenusch. A. Schaarschmidt, H. Hofmeier und P. Nowak. K. B. Lehmann. N. J. Gawrilow und A. W. Koperina. J. Bodnár und L. Barta. A. Fodor und A. Reifenberg. A. Faitelowitz. H. Rundshagen. V. L. Nagy) 60

Literatur (E. Bames. R. Fortescue Fox) 215

Untersuchung von Milch und Milchprodukten (K. Wiss. H. C. Lockwood. S. Rothenfußer. A. Beckel. M. Rüdiger. D. Ladani. B. S. Gould. Chr. Zbinden. Ch. F. Crowley. Ed. Geyer. W. Mohr und J. Moos. L. T. Wilson und E. B. Hart. S. Kende. H. Mumm. H. Hostettler. D. Henville. M. Lundborg) 215

Untersuchung von Mehl und Getreide (W. S. Smirnow. B. Czyzewsky. R. Guillemet und C. Schell. R. K. Larmour und S. F. Brockington) [mit 1 Abbildung] 283

Untersuchung der Fette (G. Benz. H. Lüers. P. Bohrisch. M. Tortelli und R. Ruggeri. W. Otte, E. Kröger und W. Lühr. H. Schmalfuß und H. Werner. R. Strohecker. J. Großfeld. A. Beckel. H. Thaler. K. Täufel und H. Thaler. K. Richter und H. Damm. E. Ruppol. H. A. A.

Seite

Aitken. R. Delaby und Yvonne Breugnot. S. F. Juschkewitsch und N. M. Ssokolow. P. Arup. J. T. Minster) [mit 2 Abbildungen] 286

Untersuchung von Wasser und Abwasser (K. Brauer und H. Reiß. I. R. Haas. M. M. Gibbons. E. V. Mills. A. und R. Sartory, J. Meyer und E. Keller. A. Nichterlein) [mit 1 Abbildung] 295

Untersuchung von Eiern (G. Gaggermeier) 298

Untersuchung von Marmelade (P. Berg und S. Schmechel) . . 298

Untersuchung von Honig (J. Koczkás und J. Stitz. J. Grüß) 299

Kaffee und Kaffeesurrogate (W. Höpfner. A. Heiduschka und H. Thomas. H. Barsch. E. de Berredo Carneiro. G. Bertrand) 300

Untersuchung von Wein- und Spritessig (P. Rudolph und H. Barsch) 373

Nachweis kleiner Mengen Hexamethylentetramin in der Konservierungsflüssigkeit von Fischkonserven (A. v. Druten) 373

Einfluß des Brennverfahrens auf die Zusammensetzung und die Qualität der Weindestillate (H. Wüstenfeld und C. Luckow) 374

Bestimmung der Ester in Branntweinen (F. H. Campbell) . . . 374

Vorkommen von Acrolein in Apfelbranntwein (G. Warcollier und A. Le Moal) 375

Nachweis von Trockenpflaumen in Pflaumenmus (G. Kappeller, G. Prange und W. Reidemeister. G. Kappeller und W. Reidemeister) 376

Analyse des Schlammes salzhaltiger Seen (P. Kaschinsky. E. Gebarin. M. Konarew. L. Kotelnikow. K. Lasarew. N. Wesselowski) 377

Untersuchung von Kaffee und Kakao (W. Hoepfner. H. Jesser. E. H. Bunce und G. C. Moitra. E. A. Mauersberger) . . 432

Untersuchung von Fleisch (J. Prescher. G. Mészáros. F. Budagjan. F. W. Jackson und O. Jones) 434

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von **W. Dehio. W. Forst. F. Neumüller.**

Mineralöle (H. Weiss und E. Vellinger. E. Vellinger und G. Radulesco. E. Vellinger) 68

Prüfung und Untersuchung von Textilmaterialien (S. R. Trotman. J. M. Kolthoff. G. S. Buchanan und S. B. Schryver. A. Schotte. F. Kirchhof. P. Krais. G. Neumann. E. C. Hendrickson) 72

Bestimmung des Fettes in Casein für Industriezwecke (J. Pien und M. Bergier) 77

Analyse sulfonierter Öle (D. Burton und G. F. Robertshaw. W. M. Clark. Deau und Stark. C. Riess. W. Schindler) 146

Fette, Wachse, Ceresin (W. Weiß. K. Täufel. Th. von Fellenberg. H. Reck. E. Richter. G. Buchner. J. J. Deeney. C. S. Glickman. R. E. Wilson und R. E. Wilkin. D. Holde) 155

Nachweis von Paraffinzusätzen zu Ceresin (D. Holde und K. Schünemann. B. Lach und E. v. Boyen. F. Löwe) . . . 302

Asphalt (F. J. Nellensteyn und J. P. Kuipers. B. G. Simek) 303

Bitumen, Pech, Teer (F. C. Eaton. Richter. H. Mallison. H. Pöll. L. Ivanovszky. K. Frey) 378

Seite

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol (T. Callan, J. A. Russel-Henderson und N. Strafford) 380

Graphische Analyse von Naturbenzin (L. A. Pocock und M. G. Blair) 381

Kohlenuntersuchung (F. Coufalik. J. W. Whitaker. H. E. Crossley. J. D. Davis und O. G. Hanson) 381

Glas (E. S. Kronman. A. R. Wood) 382

Cellulose (G. Champetier. H. E. Hofmann. S. E. Sheppard und J. J. Schmitt) 383

Bestimmung von Hemicellulosen in Preßlaugen der Kunstseidefabriken durch Oxydation mit Kaliumbichromat (A. Jäger). . 436

Asphalt (P. R. Smith. K. Neubronner. H. Weber. H. Suida) 437

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von **W. Dehio.**

Gehaltsbestimmung der Quecksilberoxycyanidpastillen (C. V. Bordeianu. J. M. Kolthoff und A. Bak) 77

Nachweis von Solanin (B. Alberti. J. Hansen) 439

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von **I. Abelin.**

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Lipoide und ihrer Bestandteile im tierischen Material (O. Mühlbock und C. Kaufmann. R. Mancke. E. Bauer. Fr. Rappaport und R. Klapholz. M. Yasuda. A. Fujita und D. Iwatake. A. Bernhard und I. J. Drekter. E. M. Day und A. Bolliger. E. Obermer und R. Milton. W. Milbradt. H. Theorell und Gösta Widström. O. Kanner. R. Elman. O. Mühlbock. C. Kaufmann und K. Wolff. W. Kröner. W. Lintzel und S. Fomin. E. Foyn. W. Roman. H. Bohn. L. Pincussen. Ch. Romskov. A. Karssen und C. R. van Wering. J. C. Whitehorn. Marsman. P. Kimmelstiel und H. Becker. G. Gianotti. E. Glaser und O. Kahler) 439

Über die Störung der maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Baritlaugen.

Von

Joseph Lindner.

[Eingegangen am 12. Mai 1933.]

Die neuerliche Untersuchung dieser Frage wurde durch eine Abhandlung von E. Dittler und H. Hueber[1]) „Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Wasser- und Kohlensäuremengen in Silicaten" veranlaßt. Die beiden Autoren wenden das von mir für den Zweck der organischen Elementaranalyse ausgearbeitete Verfahren[2]) der maßanalytischen Kohlensäure- und Wasserbestimmung in der Mineralanalyse an unter Einhaltung des von mir in der ersten, vorläufigen Mitteilung (1922) angegebenen Vorgehens, bei dem die Kohlensäure und der durch die Umsetzung des Wassers gebildete Chlorwasserstoff gemeinsam mit Baritlauge aufgefangen und durch eine kombinierte Titration bestimmt wurden. Der Abfassung der Arbeit zufolge und zugleich wegen weitgehender Übergehung der einschlägigen Literatur ist das Verfahren auch als neue Methode von E. Dittler und H. Hueber in das Referat des chemischen Zentralblattes[3]) übergegangen.

Die von Dittler und Hueber eingeführten Neuerungen bestehen, von apparativen Änderungen abgesehen, in der Verwendung von 0,01 n- anstatt der von mir benutzten 0,1 n- und 0,05 n-Baritlauge und in der Anführung[4]) von Methylrot als brauchbarem Indikator zur Titration des überschüssigen Bariumhydroxyds neben dem Carbonatniederschlag (mit dem Vermerk „weniger gut" als Phenolphthalein). Zur Durchführung der Wasserbestimmung ist in einer vorangegangenen Arbeit[5]) in mehreren Punkten Stellung genommen worden. Eine Ablehnung des Methylrots für diesen Fall dürfte einer experimentellen oder theoretischen Begründung nicht bedürfen. Näheres Eingehen dagegen erforderte der Umstand, daß Dittler und Hueber bei der Verwendung der 0,01 n-Lauge auf keine Störungen gestoßen zu sein scheinen.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 17 (1931); vergl. auch **195**, 41 (1931).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 2025 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 335 (1924/25); diese Ztschrft. **66**, 305 (1925).

[3]) Chem. Zentrbl. **102**, II, 2037 (1931).

[4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 21 (1931).

[5]) Diese Ztschrft. **86**, 141 (1931).

Eigene Versuche, bei der Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen von der 0,1 n- zur 0,05 n-Baritlauge überzugehen, hatten die auffällige Erscheinung gezeigt, daß hierbei die Werte zu hoch ausfielen. Eine eingehende Untersuchung[1]) lehrte, daß hierbei der in der Lauge enthaltenen, dem Glasgefäß entstammenden Kieselsäure, die von verdünnterer Baritlauge in relativ größerer Menge gelöst wird, eine wesentliche Rolle zufällt. Nach diesem Befund wäre bei noch stärker verdünnter, zumal bei 0,01 n-Baritlauge eine bis zum vollständigen Versagen der Methode gesteigerte Störung durch die Kieselsäure zu erwarten gewesen, wenn die Lauge wie üblich durch längere Zeit für den Gebrauch in einem Glasgefäß bereitgehalten wurde. Die neuerliche Untersuchung der Frage hat eine vollständige Bestätigung dieser Annahme und einen vervollständigten Einblick in die Rolle der Kieselsäure bei verschieden konzentrierten Laugen erbracht und ferner praktisch wichtige Schlußfolgerungen für das richtige Vorgehen bei der Einstellung der Titrierflüssigkeiten zum Zweck der Kohlensäurebestimmung ermöglicht.

Zur Durchführung der Untersuchung auf kurzem Wege mußten die kieselsäurehaltigen Laugen künstlich hergestellt werden. Ein gewisser, kaum wesentlicher Unterschied dieser Lösungen gegenüber den praktisch benutzten Laugen liegt darin, daß aus den Glasgefäßen, je nach der Glassorte, neben der Kieselsäure auch Alkalien aufgenommen werden, die einen kleinen Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit für Kieselsäure äußern könnten.

Aus Wasserglaslösung wurde mit Bariumchlorid Bariumsilicat gefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Das Silicat wurde nicht analysiert, enthielt aber nach dem Folgenden mehr Kieselsäure als dem Metasilicat $BaSiO_3$ entspricht. Beim Erwärmen von überschüssigem Silicat mit Wasser wurde eine Lösung erhalten, die gegen Methylrot 0,0072 n war. Diese wurde mit Bariumhydroxyd auf 0,01 n gebracht und unter Ausschluß von Kohlensäure durch ein Glasfilter filtriert. (Lösung **A**, 0,01 n, frei von Bariumchlorid.)

Ein Teil von Lösung A wurde nach der bisher[2]) eingehaltenen Art des Vorgehens mit 1% krystallisiertem Bariumchlorid ($BaCl_2 . 2 H_2O$) versetzt. Der Titer ging durch Silicatabscheidung auf 0,0078 zurück und wurde mit Bariumhydroxyd wieder auf 0,01 erhöht, worauf wieder filtriert wurde. (Lösung **B**, 0,01 n, 1% Bariumchlorid.)

Aus Lösung B ergab sich durch Verdünnen und Zusatz von Bariumchlorid und -hydroxyd eine Lösung C, 0,01 n, 1% Bariumchlorid, mit Kieselsäure nicht gesättigt.

---

[1]) Diese Ztschrft. **72**, 135 (1927); **78**, 188 (1929); vergl. auch Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 191 (1930); Mikrochemie **10**, 321, 440 (1931).

[2]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925), s. S. 356.

In den drei Lösungen wurde der Kieselsäuregehalt bestimmt, der übrigens wegen der Trägheit der Lösungs- und Fällungsvorgänge nicht als exakt reproduzierbar zu betrachten sein dürfte. Werden außerdem die in einer früheren Arbeit[1]) analysierten Lösungen herangezogen, so ergeben sich zwischen der Konzentration des Hydroxyds und dem Aufnahmevermögen für Kieselsäure die folgenden Zusammenhänge. Der Gehalt ist stets auf 1 Liter bezogen.

Tabelle 1.
Von Bariumchlorid freie Lösungen.

	Diese Ztschrft. **72**, 147 (1927)			Lösung A
Äquival. $Ba(OH)_2$	0,078	0,042	0,008	0,01
mg SiO_2	63	160	555	600
Äquival. H_2SiO_3 .	$0{,}002_1$	$0{,}005_3$	$0{,}018_5$	0,02
Verhältnis $Ba(OH)_2 : H_2SiO_3$	37 : 1	8 : 1	0,43 : 1	0,5 : 1
Titer mit Phenolphthalein				etwa 0,0092

Tabelle 2.
Lösungen mit 1 bis 1,1% Bariumchlorid.

	Diese Ztschrft. **72**, 146 (1927)		Lösung B	Lösung C	
Äquival. $Ba(OH)_2$	0,1	0,05	0,01026	0,01003	
mg SiO_2	35	70	437	(175)	
Äquival. H_2SiO_3 .	$0{,}001_2$	$0{,}002_3$	0,0146	(0,0058)	nicht gesättigt
Verhältnis $Ba(OH)_2 : H_2SiO_3$	83 : 1	22 : 1	0,7 : 1	(1,7 : 1)	
Titer mit Phenolphthalein	0,0997	0,0497	0,0096	$0{,}0097_3$	
	Durchschnittswerte				

Bariumchlorid vermindert, wie zu erwarten, die Löslichkeit des Bariumsilicats und dadurch die Aufnahmefähigkeit der Lauge für Kieselsäure. Bei gleichem Gehalt an Bariumchlorid ist der höchstmögliche Gehalt an Kieselsäure der anfänglichen Konzentration an Hydroxyd annähernd umgekehrt proportional, daher $[Ba(OH)_2] \cdot [H_2SiO_3] = \text{konst.}$ Es ist demnach die vormals bei 0,1 n- und 0,05 n-Lauge festgestellte Gesetzmäßigkeit auch bei 0,01 n-Lauge gewahrt. Die 0,1 n-Lösung ist mit Silicat gesättigt und beginnt dieses im Wege einer Selbstreinigung auszuscheiden, wenn

[1]) Diese Ztschrft. **72**, 135 (1927).

etwas über 1% des Hydroxyds (Verh. 83:1) in Silicat übergeführt ist, 0,01 n-Lösung dagegen kann bis zur vollständigen Umwandlung in eine Silicatlösung (Verh. 0,7:1) Kieselsäure aufnehmen und noch darüber hinaus, ohne daß eine Fällung einsetzt.

Als Titrierflüssigkeiten gaben die kieselsäurereichen Lösungen A, B und C mit Salzsäure und Methylrot einen befriedigenden Farbenumschlag. Dieser zeigt zweifellos den gesamten als Bariumhydroxyd und -silicat vorhandenen Bariumgehalt an, der in den Tabellen unter „Äquiv. $Ba(OH)_2$" eingetragen ist. In diesen Werten ist demnach der in Silicat übergeführte Teil inbegriffen.

Für eine Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein sind diese Lösungen praktisch ganz unbrauchbar, weil sich überhaupt kein bestimmter Umschlagspunkt zeigt. Ein Verblassen der roten Farbe wurde bemerkbar, bei Lösung A mit 70%, bei B mit 74%, bei C mit 84% der beim Titrieren mit Methylrot erforderlichen Säuremengen. Rosafärbung war eben noch bemerkbar, in Prozenten derselben Säuremenge, bei Lösung A mit 92%, bei B mit 93,5%, bei C mit 97%. Dieser Einstellung entsprechen die „Titer mit Phenolphthalein" in den Tabellen, die nur als verschwommene Vergleichswerte gelten können.

Aus diesem Verhalten der verdünnten Laugen erklärt sich die auch bei 0,1 n-, deutlicher bei 0,05 n-Baritlauge bemerkbare Erscheinung, daß die mit Methylrot und Phenolphthalein gestellten Titer bei lange stehenden Flüssigkeiten etwas stärker voneinander abweichen als bei frischen Lösungen und daß der Farbenumschlag mit Phenolphthalein unschärfer wird.

Zur Vornahme der Kohlensäurebestimmungen wurde die von J. Lindner und Fr. Hernler[1]) angegebene Vorrichtung verwendet. Als Gegentiterflüssigkeit diente wie oben eine vorrätige 0,1 n-Salzsäure, die einer 10 *ccm*-Bürette mit $^1/_{50}$-Teilung entnommen wurde. Die Bestimmungen sind, von den absoluten Abweichungen abgesehen, schon durch die Unschärfe des Farbenumschlages um 1—2% unsicher.

Die von Bariumchlorid freie Lösung A gab bei dem für die Kohlensäurebestimmung erforderlichen Zusatz von Bariumchlorid eine Silicatfällung und damit eine Titeränderung, daher keine deutbaren Resultate.

Die mit Kieselsäure ebenfalls gesättigte Lösung B schien eine verminderte Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure zu besitzen, aber auch abgesehen davon fielen die Werte für Kohlensäure zu niedrig aus, wenn der mit Phenolphthalein erhaltene Titer zugrunde gelegt wurde. Der Fall liegt hier anders als bei 0,1 n- und 0,05 n-Lauge, weil die gesamte Carbonatfällung auf Kosten von vorher tatsächlich vorhandenem Silicat

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 462 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 52 (1928).

erfolgt. Legt man die mit Methylrot erhaltenen Titerwerte zugrunde, so fallen die Werte zu hoch aus. Eine theoretische Auslegung soll der Kürze halber vermieden werden.

In Lösung C sind von dem mit Methylrot nachweisbaren 0,01 Äquivalent Hydroxyd 40% als freies Hydroxyd, der Rest als Silicat vorhanden. Einige Kohlensäurebestimmungen ergaben:

Tabelle 3.

Na_2CO_3	CO_2 ber.	0,01 n-Lauge	0,1 n-Säure	auf CO_2 entf. 0,01 n-Lauge	gef. CO_2	Fehler in %
mg	*mg*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*mg*	
18,44	7,654	50,01	1,38—1,41	35,0—34,7	7,70— 7,63	+ 0,6 bis — 0,3
26,14	10,850	100,00	4,60 -4,70	51,3—50,3	11,29—11,07	+ 4,0 bis + 2,0
26,195	10,873	100,00	4,60—4,70	51,3—50,3	11,29—11,07	+ 4,0 bis + 2,0
26,89	11,162	100,00	4,45—4,52	52,8—52,1	11,62—11,46	+ 4,1 bis + 2,7

Die Laugenmengen sind hier mit dem Titer 0,00973 (s. Tab. 2, S. 3) umgerechnet. In der ersten Bestimmung kommt die bei Lösung B beobachtete Wirkung als Kompensation zur Geltung, da die Lösung bis zu 70% erschöpft und fast die Hälfte des Silicats umgesetzt wurde. Bei den weiteren Bestimmungen wurde nur rund $^1/_6$ des Silicats in Carbonat verwandelt. Die kompensierende Wirkung dürfte noch mitspielen, doch kommen die erwarteten positiven Abweichungen trotz der Unschärfe klar zur Geltung.

Bei den Ergebnissen nach Tab. 3 ist indessen noch zu bedenken, daß in den verwendeten Titerwerten der Kieselsäuregehalt der Baritlauge berücksichtigt ist. Nach dem früher angegebenen Verfahren der Titerstellung[1]) wäre für die Baritlauge der mit Methylrot erhaltene Titer 0,1003 anstatt 0,0973 und für die Salzsäure 0,1030 anstatt 0,1000 zugrunde zu legen gewesen, wonach die Kohlensäureüberschüsse bei der ersten Bestimmung 2,5—3,5%, bei den übrigen 5—7% betrügen. Die Störung durch Kieselsäure, die bei 0,05 n- gegenüber 0,1 n-Lösungen scharf hervortritt, erfährt beim Übergang zu 0,01 n-Lösung die zu erwartende Steigerung bis zum vollständigen Versagen der Bestimmungsmethode. 0,01 n-Baritlauge ist daher bei der üblichen Aufbewahrung in Glasgefäßen für die Kohlensäurebestimmung nicht schlechthin verwendbar.

Der Endzustand einer solchen Lösung wäre durch die Zusammensetzung der Lösung A oder B gegeben. Es ist zu erkennen, daß der vorgeschlagene Zusatz von Bariumchlorid zur Lauge[2]) auch durch die

[1]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925); s. S. 353.
[2]) a. a. O. S. 353.

verminderte Aufnahmefähigkeit für Kieselsäure einen gewissen Vorteil bietet.

Für die Titration mit Phenolphthalein wird 0,01 n-Lauge durch Aufnahme von Kieselsäure aus dem Glas schließlich ganz unbrauchbar, da sich der Farbenumschlag auf einen Bereich von etwa 20% der erforderlichen Titriersäure erstreckt.

Die Kohlensäurebestimmungen fallen infolge des Kieselsäuregehaltes um Beträge bis zu mehreren Hundertteilen zu hoch aus, können aber, je nach Art der Titerstellung, bei weitgehender Überführung des Hydroxyds in Silicat wieder eine Umkehrung der Abweichungen zeigen. Schon die Unschärfe des Farbenumschlages kann Unsicherheiten von ganzen Hundertteilen verursachen.

Im selben Maß, in dem der Phenolphthaleintiter durch zunehmenden Kieselsäuregehalt der Lauge unschärfer wird und vom Methylrottiter stärker abweicht, gewinnt die Art der Titerstellung eine höhere Bedeutung, die sich ebenfalls auf mehrere Prozente belaufen kann.

Die extrem und klar hervortretenden Wirkungen sind in stark vermindertem Maß, aber in wesentlich gleicher Art bei konzentrierteren Laugen anzunehmen und gestatten daher Rückschlüsse auf die richtige Handhabung der 0,1 n- und 0,05 n-Baritlaugen. Ein tief greifender Unterschied liegt jedoch darin, daß 0,1 n-Baritlauge nur bis zu 1%, 0,05 n allerdings schon bis zu 4% in Silicat übergehen kann, 1% Bariumchlorid-Gehalt vorausgesetzt. Grundsätzlich war auf jeden Fall das ursprüngliche Verfahren der Titerstellung, das den Unterschied zwischen Phenolphthalein- und Methylrottiter allein auf den Kohlensäuregehalt der Salzsäure zurückführte, nicht ganz zutreffend, der Einfluß blieb aber bei 0,1 n-Lauge unter der sonst erreichbaren Fehlergrenze. Bei 0,05 n-Lauge traten dagegen die eingangs schon erwähnten Abweichungen auf, die bereits auf die Kieselsäure zurückgeführt worden sind, an der Hand der vorangehenden Feststellungen aber eine vollständigere Auslegung erfahren. Über das richtige Verfahren der Titerstellung, das hier in Frage kommt, und der Gegenstand einer weiteren eingehenden Untersuchung war, wird in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

Die Kohlensäurebestimmungen der Tab. 3 (S. 5) sind mit einer Baritlauge durchgeführt, die mit Kieselsäure stark angereichert, aber noch nicht gesättigt ist. Eine Abschätzung der Wirkungen für den Fall der Versuche von Dittler und Hueber, die selbstverständlich mit kieselsäureärmeren Laugen vorgenommen wurden, ist nicht möglich, weil weder für diesen Gehalt noch für die Art der Titerstellung eine Angabe vorliegt. Daß der letzteren Frage bei Verwendung von 0,01-Lauge auch abgesehen von der Kieselsäurewirkung eine beträchtliche Bedeutung zukommt, soll hier nur kurz angeführt werden.

Die für die Praxis wesentliche Frage, wie große Abweichungen mit länger stehenden Baritlaugen nach bestimmten Zeiten zu erwarten sind, ist einer allgemeinen Beantwortung nicht zugänglich, weil die Geschwindigkeit der Aufnahme von Kieselsäure sowohl von der Art des Glases wie von der relativen Größe der bespülten Glasfläche abhängen wird. Einen ungefähren Anhaltspunkt dürfte aber der Hinweis ergeben, daß 0,1 n-(Natron-)Lauge in vollständig gefüllten Literkolben nach 3 Monaten rund 70 *mg* Kieselsäure aufgenommen hatte[1]). Der Gehalt der Lösung C, 175 *mg* im Liter, würde nach entsprechend längerer Zeit erst erreicht werden, die Lauge kann jedoch schon bei einem viel geringeren Gehalt für Kohlensäurebestimmungen nicht mehr verwendet werden. Der Farbenumschlag mit Phenolphthalein allein wird für eine gangbare Titration bereits zu unscharf, wenn etwa $^1/_{10}$ der angegebenen Menge Kieselsäure in die Lauge übergegangen ist. Einer experimentellen Verfolgung der verwickelten Frage war kein entsprechender praktischer Wert beizulegen, weil die zur Erreichung genauer Kohlensäurebestimmungen aufzuwendende Sorgfalt schon beim Übergang von 0,1 zu 0,05 n-Lösungen eine namhafte Steigerung erfährt.

Innsbruck, Mai 1933.

Nachweis und Bestimmung von Kobalt mittels 1,2-Nitro-naphthols.

Von

Hans Herfeld und **Otto Gerngroß.**

Aus dem Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule Berlin, Abteilung Franklinstraße.

[Eingegangen am 15. Mai 1933.]

In Gemeinschaft mit K. Voß berichteten wir jüngst über die Anwendung des bekannten Kobaltreagenses *1,2-Nitroso-naphthol* zum Nachweis von para-substituierten Phenolen, insbesondere von Tyrosin[2]). In der genannten Arbeit haben wir schon kurz auf die bisher unbekannte Tatsache hingewiesen, daß die Kobaltreaktion auch glatt mit *1,2-Nitro-naphthol* erfolgt. Wie wir uns jetzt überzeugten, ist die Reaktion mit 1,2-Nitro-naphthol ebenso wie die mit 1,2-Nitroso-naphthol zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Kobalt geeignet, da die entsprechenden, sehr schwer löslichen Fällungen, bezw. ungemein intensiven Färbungen mit Nickel- und Eisensalzen nicht eintreten, wenn die zu untersuchenden Lösungen vor Durchführung der Reaktion mit z. B. 10%iger Schwefelsäure angesäuert werden.

[1]) Diese Ztschrft. **78**, 188, 190 (1929).

[2]) O. Gerngroß, K. Voß und H. Herfeld, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 435 (1933).

M. Ilinski und G. v. Knorre[1]), die als erste die Fällungen der neutralen oder besser mineralsauren Kobaltsalzlösungen mit 1,2-Nitroso-naphthol in alkoholischer oder essigsaurer Lösung näher untersucht haben, geben für die schön purpurroten Niederschläge auf Grund ihrer Analysen die Zusammensetzung $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$ an. Unsere analytischen Befunde zeigen, daß die Nitroverbindung die entsprechende Zusammensetzung $[C_{10}H_6O(NO_2)]_3Co$ besitzt.

100 *ccm* einer etwa 1% Kobalt enthaltenden Kobaltchloridlösung wurden mit etwa 3 *ccm* 10%iger Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Zur heißen Lösung wurde bis zur vollständigen Ausfällung des Kobalts eine 3%ige Lösung von 1,2-Nitro-naphthol[2]) in 50%iger Essigsäure gegeben, der Niederschlag am nächsten Morgen abgenutscht, gründlichst mit siedender 50%iger Essigsäure ausgewaschen und bei 125° C getrocknet. Das Kobalt wurde als Sulfat durch Veraschen des Niederschlages — wobei zwecks Vermeidung von Verlusten, die durch Verpuffen eintreten können, vorsichtig und mit ganz kleiner Flamme gearbeitet wurde —, mehrfaches Abrauchen mit Schwefelsäure und Trocknen bei 300° C bestimmt.

0,2026; 0,2162 *g* Substanz: 0,0191; 0,0202 *g* Co

$[C_{10}H_6O(NO_2)]_3Co$ Berechnet Co 9,47; Gefunden Co 9,42; 9,34%.

Es gelingt in ähnlicher Weise wie mit der Nitrosoverbindung Kobalt quantitativ gravimetrisch durch Fällung mit 1,2-Nitro-naphthol zu bestimmen[3]):

Die zu untersuchenden Lösungen wurden zunächst mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Schwefelsäure und nach dem Erhitzen mit einer heißen 3%igen Lösung von 1,2-Nitro-naphthol in 50%iger Essigsäure bis zur vollständigen Fällung des Kobalts versetzt. Die Niederschläge wurden nach einigen Stunden abfiltriert, zunächst mit kalter, dann mit warmer 12%iger Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser gründlichst ausgewaschen, getrocknet und vorsichtig verascht. Das Kobalt wurde als Sulfat bestimmt.

Co berechnet . . .	0,0394 *g*	Co gefunden . . .	0,0386 *g*
„ „ . . .	0,0473 „	„ „ . . .	0,0465 „
„ „ . . .	0,0609 „	„ „ . . .	0,0599 „

Die Reaktion der Kobaltsalzlösungen mit 1,2-Nitroso-naphthol ist wiederholt auf ihren Schwellenwert, d. h. auf die Grenze der Sichtbarkeit hin untersucht worden. Nach F. W. Atack[4]) ist es unmöglich, in saurer Lösung mit einer etwa 1,3%igen Lösung des Reagenses in 50%iger Essigsäure [hergestellt nach W. H. Chapin[5])] mit Sicherheit weniger als 0,1 *mg* Kobalt in 1 *ccm* Wasser (Verdünnung 1:10000) zu erkennen, während Ilinski und v. Knorre[6]) als geringste Kobaltmenge noch

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **18**, 699 (1885); vergl. diese Ztschrft. **24**, 595 (1885).

[2]) Das von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin, bezogene Nitro-naphthol wurde zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 103° C.

[3]) M. Ilinski und G. v. Knorre, a. a. O.

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 641 (1915).

[5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 1029 (1907).

[6]) a. a. O.

0.00004 *g* in 5 *ccm* (Verdünnung 1:125000) haben nachweisen können. Eine bedeutende Steigerung der Empfindlichkeit der Reaktion ist durch Anwendung des 1,2-Nitroso-naphthols statt in saurer Lösung in Form des Natriumsalzes zu erreichen. Gleichzeitig besitzt die Reagenslösung in dieser Form den Vorteil der größeren Haltbarkeit[1]). In dieser Ausführungsform wird die Sichtbarkeitsgrenze von Atack[1]) mit 0,001 *mg* Kobalt in 1 *ccm* (Verdünnung 1:1000000), von I. Bellucci[2]) mit 0,00059 *mg* Kobalt je *ccm* (Verdünnung 1:1695000) angegeben.

Bei diesen älteren Grenzwertbestimmungen wurde als positive Reaktion einfach das Auftreten einer Rötung gewertet, ohne daß durch eine Blindprobe oder Vergleichsversuche eine exaktere Festlegung des Grenzwertes versucht worden wäre. Atack gibt zwar an, daß man durch Vergleich gegen eine Blindprobe die Reaktion noch empfindlicher gestalten könne, ohne aber entsprechende Versuchsergebnisse anzuführen. Um diese Versuche von der individuellen Beobachtungsweise des jeweiligen Analytikers möglichst unabhängig zu machen, haben wir unsere Grenzwertbestimmungen mit 1,2-Nitroso-naphthol und mit 1,2-Nitro-naphthol stets durch Vergleich gegen einen Parallelversuch mit Wasser durchgeführt und dabei — wie wir zeigen werden — teilweise wesentlich höhere Verdünnungsgrenzen erhalten.

Als Reagenslösung verwendeten wir die beiden Stoffe in 0,1%igen Lösungen durch Auflösen einerseits in 50%iger Essigsäure, andererseits in kochendem Wasser unter Zusatz der äquivalenten Menge Natronlauge und nachträglichem Filtrieren. Zur Durchführung der Grenzwertbestimmungen wurden jedesmal 3 *ccm* der zu untersuchenden Kobaltlösung, die wir durch Auflösen von reinstem, nickelfreien Kobalt in Schwefelsäure und nachträgliches Neutralisieren des Säureüberschusses herstellten, in gleichen kalibrierten Reagensgläsern mit 1 Tropfen der 0,1%igen Reagenslösung versetzt. 3 *ccm* Wasser wurden in einer Parallelbestimmung ebenso behandelt. Vor der entscheidenden Beobachtung wurden noch 5 Tropfen 10%iger Schwefelsäure zugesetzt; dann wurde stets bei Tageslicht schräg von oben gegen eine weiße Unterlage verglichen.

Zur Erlangung reproduzierbarer Ergebnisse sind zwei Faktoren zu beachten, über die in den bisherigen Arbeiten nichts erwähnt ist. Wir beobachteten einmal, daß sich die rote Färbung mit der Zeit vertieft, und setzten daher die Zeit von der Zugabe des Reagenses bis zur entscheidenden Beobachtung mit genau 5 Minuten fest. Auch die Fällungstemperatur schien uns auf Grund unserer Vorversuche für den Schwellenwert der Reaktion nicht unwesentlich zu sein, und wir haben daher die

[1]) F. W. Atack, a. a. O.; vergl. diese Ztschrft. **60**, 36 (1921).

[2]) Gazz. chim. ital. **49**, II, 294 (1919); vergl. diese Ztschrft. **62**, 233 (1923). Der gleiche Autor findet die Reaktionsschwelle bei Verwendung von 2,1-Nitroso-naphthol als Reagens bei 0,000059 *mg* Kobalt je *ccm* (Verdünnung 1:16950000). Dieses Reagens ist also noch 10mal empfindlicher auf Kobalt als 1,2-Nitroso-naphthol.

Untersuchung einmal in der Kälte, das andere Mal nach dem Erhitzen der zu untersuchenden Lösungen auf Siedetemperatur vor dem Zusatz des Reagenses durchgeführt.

Unsere in Tab. I zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß die Grenzwerte beim Vergleich gegen eine Blindprobe wesentlich höher liegen als bisher aus der Literatur bekannt war. Sie stimmen bei Verwendung von 1,2-Nitro-naphthol und 1,2-Nitroso-naphthol als Reagens vollkommen überein, sodaß bei der Kobaltbestimmung die Verwendung von 1,2-Nitro-naphthol gegenüber dem bisher üblichen 1,2-Nitroso-naphthol keinerlei Vorteil bietet. Unsere Ergebnisse liefern weiterhin eine erneute Bestätigung dafür, daß die Natriumverbindungen der Reagenzien unter sonst gleichen Bedingungen einen wesentlich schärferen Nachweis ermöglichen als die essigsauren Lösungen. Bei den letzteren läßt sich durch Fällung in der Hitze die Reaktion etwas verschärfen, während die Fällungstemperatur bei Verwendung der alkalischen Reagenzien ohne Einfluß ist.

Tabelle I.

Festlegung des Schwellenwertes bei der Reaktion von Kobaltsalzlösungen mit 1,2-Nitro-naphthol, bezw. 1,2-Nitroso-naphthol beim Vergleich gegen eine Blindprobe.

Art des verwendeten Reagenses	Fällungs-temperatur	Verdünnung bei der Sichtbarkeits-grenze
Essigsaure 1,2-Nitroso-naphthol-Lösung .	kalt	1: 200 000
	warm	1: 400 000
Lösung von 1,2-Nitroso-naphtholnatrium .	kalt	1: 20 000 000
	warm	1: 20 000 000
Essigsaure 1,2-Nitro-naphthol-Lösung . .	kalt	1: 200 000
	warm	1: 300 000
Lösung von 1,2-Nitro-naphtholnatrium . .	kalt	1: 20 000 000
	warm	1: 20 000 000

Die gegen eine Blindprobe scharf feststellbare Verdünnungsgrenze ermöglicht es, Kobaltbestimmungen in Lösungen von unbekanntem Kobaltgehalt mit Hilfe des von uns schon auf anderen Gebieten mit Erfolg verwendeten Verdünnungsverfahrens[1]) in einfacher Weise durchzuführen, indem in der zu untersuchenden Lösung eine Grenzwertbestimmung unter den oben angeführten Bedingungen durchgeführt

[1]) Siehe z. B. O. Gerngroß und H. Hübner, Collegium 1927, S. 431; O. Gerngroß, K. Voß und H. Herfeld, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 435 (1933).

wird. Es ist dann der Gehalt an Kobalt in $\% = \frac{x \cdot 100}{a}$, wobei a die aus Tab. I, S. 10, ersichtliche Sichtbarkeitsgrenze der Reaktion (also z. B. bei Durchführung der Reaktion mit 1,2-Nitro-naphtholnatrium-Lösung 20000000), x die Verdünnung der zu prüfenden Lösung ist, bei welcher die Reaktion noch eben sichtbar ist. Wir haben auf diese Weise eine Reihe von Kobaltbestimmungen unter Verwendung von 1,2-Nitro-naphtholnatrium-Lösung als Reagens durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. II zusammengestellt sind. Die Analysen wurden zur Wahrung der Objektivität von dritter Hand ausgegeben. Die Fehlerbreite der Bestimmungsmethode beträgt — von einer Analyse abgesehen — ungefähr $\pm$ 5%. Wenn das Verfahren auch die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung nicht besitzt, so wird es doch wegen seiner schnellen Durchführbarkeit für technische Analysen und für orientierende Bestimmungen Anwendung finden können. Ohne Zweifel wird es auch bei Verwendung von Nitroso-naphthol-Lösung brauchbar sein; wir haben jedoch diese Versuche nicht durchgeführt und überlassen dies gern interessierten Kreisen.

Tabelle II.

Quantitative Kobaltbestimmungen mit Hilfe des Verdünnungsverfahrens unter Verwendung von 1,2-Nitro-naphtholnatrium-Lösung als Reagens.

Versuch Nr.	Berechneter Gehalt der untersuchten Lösungen an Kobalt %	anderen Substanzen %	Gefundener Gehalt an Kobalt %	Fehler %
1	27	—	28	+ 3,7
2	55	—	55	± 0
3	37	—	35	— 5,4
4	12	10 Ni	13	+ 8,3
5	70	10 Ni	67	— 4,3
6	45	10 Ni; 10 Fe	43	— 4,4
7	8	10 Ni; 10 Fe	8	± 0
8	81	10 Ni; 10 Fe	77	— 4,9
9	2	10 Ni; 10 Fe	2	± 0
10	18	10 Ni; 10 Fe	19	+ 5,5

Wir wollen endlich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß schon C. Brenner[1]) und W. Heinz[2]) erwogen haben, die Reaktion von Kobaltsalzlösungen mit 1,2-Nitroso-naphthol colorimetrisch zu verwerten. Sie nahmen jedoch von dieser Bestimmung Abstand, da die

[1]) Helv. Chimica Acta **3**, 90 (1920); vergl. diese Ztschrft. **60**, 33 (1921).
[2]) Diese Ztschrft. **78**, 431 (1929).

Schätzung der roten Färbung einmal durch den Überschuß des zugesetzten gelben Reagenses, andererseits durch leicht auftretende Trübungen beeinträchtigt sei. Der erste Einwand ist durch Vergleich gegen eine Blindprobe hinfällig geworden. Das Auftreten von Trübungen mag bei der üblichen Colorimetrie gegeben sein, bei der größere Mengen des Reagenses verwendet werden müssen, sodaß ein Überschuß sich in der wässrigen Untersuchungslösung abscheidet. Bei den Grenzwertbestimmungen nach unserer Verdünnungsmethode wird aber mit einem Minimum an Reagens gearbeitet (1 Tropfen 0,1%iges Reagens in 3 *ccm* Untersuchungslösung), und dabei findet nach unseren Erfahrungen keinerlei Abscheidung statt.

Titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Nicotin.

Von

vitéz Ladislaus Nagy und Alexander Dickmann.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Debrecen (Ungarn). Direktor: Prof. J. Bodnár.

[Eingegangen am 15. Mai 1933.]

J. Bodnár, J. Straub und L. Nagy[1]), sodann J. Bodnár und L. Nagy[2]) haben zur Bestimmung des Nicotingehaltes des fermentierten und grünen Tabaks und L. Nagy[3]) zur Ermittelung des in den Tabakrauch übergehenden Nicotins mikrotitrimetrische Methoden ausgearbeitet, mit denen das Nicotin in 0,5—1 *g* Tabak, bezw. in dessen Rauch, jede Anforderung befriedigend, bestimmt werden kann. Bei diesen Methoden geschieht die Bestimmung des Nicotins letzten Endes durch Titrieren mit 0,01 n-Salzsäure.

Indem wir die Ausscheidung des in den Organismus gelangten Nicotins durch Harn untersuchten[4]), wurde die Bestimmung einer so kleinen Menge (einiger Zehntelmilligramme) von Nicotin notwendig, daß sie mit 0,01 n-Salzsäure nicht mehr unmittelbar genau bestimmt werden konnte. Da wir eine zur Bestimmung einer so kleinen Menge von Nicotin dienende Methode — abgesehen von dem von H. Führer[5]) empfohlenen, durch A. Winterstein und E. Aronson[6]) modifizierten physiologischen Ver-

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **195**, 103 (1928); vergl. diese Ztschrft. **89**, 307 (1932).

[2]) Biochem. Ztschrft. **206**, 410 (1929); **227**, 452 (1930); vergl. diese Ztschrft. **89**, 307, 309 (1932).

[3]) Biochem. Ztschrft. **249**, 404 (1932).

[4]) Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von J. Bodnár, L. Nagy und A. Dickmann.

[5]) Biochem. Ztschrft. **92**, 355 (1918).

[6]) Arch. f. Hygiene **108**, 530 (1928).

fahren — nicht besaßen, machten wir uns die Ausarbeitung einer solchen zur Aufgabe.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Nicotin ist die Silicowolframsäure, welche das Nicotin aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung selbst in einer Verdünnung von 1:500000 in Form eines Niederschlages folgender Zusammensetzung noch quantitativ ausfällt:

$$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 2\,C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3\,H_2O^{1}),$$
$$\text{bezw. } 12\,WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O \cdot 2\,C_{10}H_{14}N_2 \cdot 5\,H_2O^{2}).$$

Nach unseren Untersuchungen zersetzt schon eine sehr verdünnte (0,01 n-)Lauge den Silicowolframsäure-Nicotinniederschlag nach der Gleichung:

$$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 2\,C_{10}H_{14}N_2 + 8\,NaOH = Na_8[Si(W_2O_7)_6] + 2\,C_{10}H_{14}N_2 + 8\,H_2O.$$

Auf Grund dieser Gleichung machen 4 Mol. NaOH 1 Mol. Nicotin frei. Wenn wir die Lauge in Überschuß nehmen und die nicht verbrauchte Lauge mit Säure zurücktitrieren, verbraucht auch das freigemachte Nicotin Säure, sodaß im Endresultat 1 Mol. Nicotin 3 Mol. NaOH entsprechen, und so wird 1 *ccm* der zur Zersetzung des Silicowolframsäurenicotins gebrauchten 0,01 n-Natronlauge 1,62/3 = 0,54 *mg* Nicotin bedeuten, d. h. viel weniger als 1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure, was die Bestimmung schon auch einiger Zehntelmilligramme Nicotin mit der erwünschten Genauigkeit ermöglicht. Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: Die das Nicotin enthaltende, einige Kubikzentimeter ausmachende Lösung wird in ein Zentrifugenrohr[3]) gebracht, mit einigen Tropfen 10%iger Schwefelsäure angesäuert und das Nicotin mit 0,5 *ccm* 10%iger Silicowolframsäurelösung ausgefällt. Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag gut abzentrifugiert, die darüber befindliche klare Lösung mit Hilfe eines dünn ausgezogenen, an dem Gummischlauch der Wasserluftpumpe befestigten Glasrohres durch sehr schwaches Saugen abgesaugt, ohne daß von dem Niederschlag etwas in Verlust gerät. Nachher wird der Niederschlag mit 2—3 *ccm* Wasser aufgewirbelt, zentrifugiert, das Waschwasser auf obige Weise gut abgesaugt und dieses Verfahren 2—3mal wiederholt, bis das Waschwasser Lackmuspapier nicht mehr rötet. Zum ausgewaschenen Niederschlag läßt man eine genau bekannte Menge (2—3 *ccm*) 0,01 n-Natronlauge aus einer Mikrobürette hinzufließen und schüttelt mit dem Niederschlag gut durch. Wenn sich der Niederschlag ganz auflöst, wird ein kleiner Tropfen alkoholische Methylrotlösung[4])

[1]) H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie II, S. 130 (1930).

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 328 (1912).

[3]) Wir haben spitz auslaufende, 12 *ccm* Lösung fassende Zentrifugenröhren gebraucht.

[4]) Die gesättigte alkoholische Lösung des Methylrots wird mit doppelt soviel Alkohol verdünnt.

hinzugegeben und der Überschuß der Lauge mit 0,01 n-Salzsäure zurücktitriert. Die Menge des Nicotins, in Milligrammen ausgedrückt, kann nach folgender Formel berechnet werden: (a—b) . 0,54.

In dieser Formel bedeutet a die *ccm* 0,01 n-Natronlauge; b die *ccm* 0,01 n-Salzsäure. Die Resultate unserer mit bekannten, reine Nicotinmengen enthaltenden Lösungen durchgeführten Bestimmungen, welche die Brauchbarkeit unserer Methode beweisen, sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Bestimmung reinen Nicotins.

0,01 n-Natronlauge *ccm*	0,01 n-Salzsäure *ccm*	0,01 n-Natronlauge (1 *ccm* = 0,54 *mg* Nicotin) *ccm*	Gefunden Nicotin *mg*	Abgewogen Nicotin *mg*	Unterschied zwischen gefundenem und abgewogenem Nicotin *mg*
2,80	2,66	0,14	0,076	0,084	—0,008
2,80	2,52	0,28	0,151	0,168	—0,017
2,80	2,41	0,39	0,211	0,222	—0,011
2,60	1,98	0,62	0,335	0,334	+0,001
2,60	1,80	0,80	0,432	0,430	+0,002
2,75	1,82	0,93	0,502	0,502	0
2,75	1,58	1,17	0,632	0,632	0
3,17	1,90	1,27	0,686	0,669	+0,017
3,17	1,70	1,47	0,794	0,794	0
3,17	1,58	1,59	0,858	0,858	0

Das Nicotin kann mit unserer Methode — wie dies unsere in der Tabelle II mitgeteilten Versuchsergebnisse beweisen — auch neben Pyridin bestimmt werden, vorausgesetzt, daß das Pyridin in der Nicotin enthaltenden Lösung nicht in einer größeren Konzentration als 1:3000 vorhanden ist (das Pyridin gibt nämlich mit Silicowolframsäure in einer

Tabelle II.

Bestimmung des Nicotins neben Pyridin.

0,01 n-Natronlauge *ccm*	0,01 n-Salzsäure *ccm*	0,01 n-Natronlauge (1 *ccm* = 0,54 *mg* Nicotin) *ccm*	Gefunden Nicotin *mg*	Abgewogen Nicotin *mg*	Unterschied zwischen gefundenem und abgewogenem Nicotin *mg*
2,50	2,21	0,29	0,157	0,150	+0,007
2,50	2,07	0,43	0,232	0,228	+0,004
2,85	2,32	0,53	0,286	0,275	+0,011
2,90	2,13	0,77	0,416	0,412	+0,004
2,90	1,66	1,24	0,670	0,676	—0,006

solchen Konzentration keinen Niederschlag). Die Bestimmung des Nicotins neben Pyridin kommt zumeist bei Tabakrauch vor, in welchem das Pyridin nach Untersuchungen von K. B. Lehmann[1]) $^1/_3$—$^1/_4$ Teil des Nicotins ausmacht (in den in der Tabelle II, S. 14, mitgeteilten Bestimmungen war die Menge des Pyridins $^1/_3$ des Nicotins). Die durch Absorption des Tabakrauches in Säurelösung gewonnene braune Rauchlösung enthält außer Pyridin und Nicotin noch viele andere Substanzen; mit unserer Methode kann das Nicotin auch neben diesen bestimmt werden, ohne daß die Rauchlösung vorher abdestilliert werden müßte. Wird das Nicotin aus der sauren Rauchlösung direkt mit Silicowolframsäure abgeschieden, so reißt der Niederschlag die braunen Farbstoffe der Rauchlösung auch mit, was beim Titrieren dann störend wirkt. Dies kann am einfachsten dadurch vermieden werden, daß die saure Rauchlösung mit Tierkohle geschüttelt wird, welche die Farbstoffe adsorbiert, ohne daß auch etwas vom Nicotin absorbiert würde (aus alkalischer Lösung adsorbiert die Kohle eine bedeutende Menge Nicotin). Bei der Bestimmung des Nicotingehaltes der Rauchlösung werden einige Kubikzentimeter der Rauchlösung mit einer Messerspitze Carbo medicinalis Merck gut durchgeschüttelt. Dann wird filtriert, die auf dem Filter gebliebene Kohle mit verdünnter Säure gut ausgewaschen und das Nicotin im Filtrat, bezw. je nach der Menge des vorhandenen Nicotins in einem aliquoten Teil desselben in der schon beschriebenen Weise bestimmt. Mit diesem Verfahren haben wir das Nicotin in gewissen Mengen von Rauchlösungen verschiedenen Nicotingehaltes, sodann als Kontrolle in größerer Menge derselben nach L. Nagy[2]) bestimmt und die mit der letzteren Methode gewonnenen Werte auf die zu unserer Methode gebrauchten Rauchlösungsmenge umgerechnet. Die gewonnenen Ergebnisse — in der Tabelle III dargestellt — beweisen, daß mit unserem Verfahren nicht

Tabelle III.

Bestimmung des Nicotins in Rauchlösung.

0,01 n-Natronlauge	0,01 n-Salzsäure	0,01 n-Natronlauge (1 *ccm* = 0,54 *mg* Nicotin)	Gefunden Nicotin	Nach Nagy bestimmtes Nicotin	Unterschied zwischen gefundenem und abgewogenem Nicotin
ccm	*ccm*	*ccm*	*mg*	*mg*	*mg*
2,68	2,54	0,14	0,076	0,073	+ 0,003
2,68	2,28	0,40	0,216	0,210	+ 0,006
2,20	1,75	0,45	0,243	0,242	+ 0,001
2,60	2,06	0,54	0,292	0,301	— 0,009
2,60	1,85	0,75	0,405	0,392	+ 0,013
2,60	1,78	0,82	0,443	0,437	+ 0,006

[1]) Arch. f. Hygiene **68**, 321 (1908).

[2]) a. a. O.

nur der Nicotingehalt der reinen Nicotinlösung, sondern auch der Rauchlösung bestimmt werden kann.

Die mit dem Harn ausgeschiedene sehr kleine Menge Nicotin wird auf folgende Weise bestimmt:

In 500 *ccm* des zu untersuchenden Harns (wenn weniger Harn vorliegt, wird mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm* verdünnt) wird Kochsalz bis zur Sättigung gelöst. Dann wird soviel konz. NaOH-Lösung hinzugegeben, daß die Laugekonzentration 2—3% beträgt. Aus dem so vorbereiteten Harn werden ungefähr 250 *ccm* in einen, einige *ccm* verdünnte Salzsäure enthaltenden Erlenmeyerkolben so abdestilliert, daß das Ableitungsrohr des Kühlers ständig in die Säurelösung taucht. Im Destillat löst man ungefähr 25 *g* Natriumhydroxyd, überträgt die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt 3mal mit je 100 *ccm* Äther-Petroläther (1:1) aus. Die vereinigte Äther-Petrolätherlösung wird mit einigen *ccm* verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt, die Mischung auf das Wasserbad gestellt, der größte Teil des Äther-Petroläthers verdunstet, der Rückstand in einen kleinen Scheidetrichter übertragen und nach mehrmaligem Durchschütteln die abgesonderte Salzsäurelösung abgelassen; das Ausschütteln wird mit einigen *ccm* verdünnter Salzsäure wiederholt. Die vereinigte salzsaure Lösung wird auf 3—4 *ccm* eingedampft, in ein Zentrifugenrohr übertragen und die Bestimmung des Nicotins auf die bekannt gegebene Weise durchgeführt. Es muß darauf geachtet werden, daß der im Zentrifugenrohr mit Silicowolframsäure abgeschiedene Niederschlag in diesem Fall dem Sonnenlicht nicht ausgesetzt wird, denn er wird dunkel, was dann die Titration sehr erschwert.

Die Brauchbarkeit der Methode beweisen die in der Tabelle IV mitgeteilten Resultate, welche so gewonnen wurden, daß das Nicotin in von Nichtrauchern stammenden, bekannte Nicotinmenge enthaltenden Harnen bestimmt wurde.

Tabelle IV.

Bestimmung des Nicotins im Harn.

0,01 n-Natronlauge *ccm*	0,01 n-Salzsäure *ccm*	0,01 n-Natronlauge (1 *ccm* = 0,54 *mg* Nicotin) *ccm*	Gefunden Nicotin *mg*	Abgewogen Nicotin *mg*	Unterschied zwischen gefundenem und abgewogenem Nicotin *mg*
3,00	2,60	0,40	0,216	0,211	+ 0,005
3,00	2,25	0,75	0,405	0,437	— 0,032
3,16	1,71	1,44	0,778	0,745	+ 0,033
2,80	1,15	1,65	0,891	0,905	— 0,014
2,50	0,52	1,98	1,069	1,166	— 0,097

Zusammenfassung.

Unsere zur Bestimmung sehr kleiner Nicotinmenge (einiger Zehntelmilligramme) dienende Methode — mit welcher das Nicotin sich auch in Rauchlösung (also neben Pyridin) und im Harn bestimmen läßt — gründet sich darauf, daß das Nicotin mit Silicowolframsäure ausgefällt, der Niederschlag in einer bekannten Menge 0,01 n-Natronlauge gelöst und der Überschuß der Lauge in Gegenwart von Methylrot mit 0,01 n-Salzsäure zurücktitriert wird (1 *ccm* 0,01 n-Natronlauge entspricht 0,54 *mg* Nicotin).

Spektrophotometrische Untersuchung der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin.

Von

Herm. Mohler und Felix Almasy.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.

[Eingegangen am 17. Mai 1932.]

In Verbindung mit dem chemischen und spektrophotometrischen Nachweis von Gelatine in Bouillonwürfeln[1]) wurde die Jaffé-Folinsche Reaktion zur colorimetrischen Bestimmung des Kreatinins[2]) einer näheren spektrographischen Prüfung unterzogen. Diese Methode beruht bekanntlich darauf, daß Kreatinin mit Natronlauge-Pikrinsäure sich zu einer granatroten Verbindung umsetzt, die mit einer 0,5 n-Kaliumbichromatlösung colorimetrisch verglichen werden kann.

Es gelangten folgende Lösungen zur Untersuchung:

1. 10 *mg* Kreatinin, 15 *ccm* 1,2%ige wässrige Pikrinsäurelösung und 8 *ccm* 10%ige Natronlauge[3]), mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm* verdünnt.

2. 0,5 n-Kaliumbichromatlösung.

3. 15 *ccm* 1,2%ige wässrige Pikrinsäurelösung und 8 *ccm* 10%ige Natronlauge, mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm* verdünnt.

Von diesen Lösungen wurde nach der spektrophotometrischen Methode von V. Henri[4]) die Extinktionskurve bestimmt.

$$E = \frac{0{,}9}{d} . \log \frac{Jo}{J} .$$

d ist die Schichtdicke der absorbierenden Lösung in *cm*. Jo ist die Intensität des einfallenden und J ist die Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes. Die Werte von E beziehen sich auf die oben angeführte Konzentration.

Bezüglich der Technik verweisen wir auf F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, s. a. bezüglich der Technik in der Nahrungsmittelchemie auf

---

[1]) Erscheint demnächst in der Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm.

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **26**, 122 (1887); **55**, 509 (1916).

[3]) L. Geret, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24**, 572 (1912).

[4]) Etudes de Photochimie (1918).

E. Waser, H. Mohler und F. Almasy, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 243 (1932). — Die Aufnahmen im sichtbaren Spektralgebiet wurden mit einem Gitterspektrographen von Zeiss durchgeführt. Zur Aufnahme des ultravioletten Spektrums benutzten wir den Hilgerschen Quarzspektrographen E 2. Es wurden Ilford-Panchromat- und Ilford-Zenithplatten verwendet. Die Schwarzschildsche Konstante dieser Platten wurde gleich 0,9 gesetzt.

Der Wert der Lichtextinktion wurde in einem Diagramm gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Der Verlauf der Kurven ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Wie eine Betrachtung dieses Diagramms zeigt, stimmen die ultravioletten Spektren der zwei Lösungen 1 (Kreatinin) und 3 (Pikrat) fast vollständig überein. Nur im sichtbaren Spektralgebiet erleidet die Pikratlösung durch das Hinzukommen des Kreatinins eine Veränderung ihrer Farbe. Der Unterschied im Absorptionsvermögen zwischen den

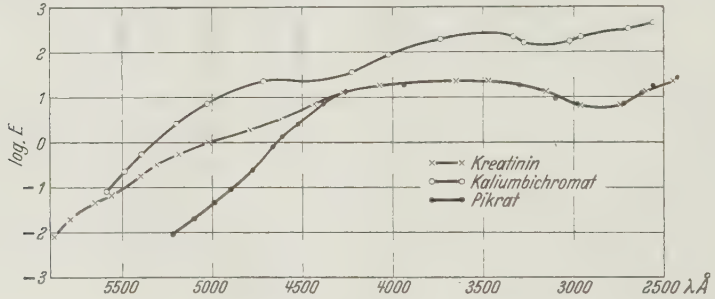


Abb. 1.

Lösungen 1 und 3 erhöht sich von etwa 4250 ÅE an mit wachsender Wellenlänge.

Das Absorptionsspektrum der Bichromatlösung (2) weist beträchtliche Unterschiede gegenüber dem Absorptionsspektrum der Lösungen 1 und 3 auf. Um als Vergleichslösung für die colorimetrische Kreatininbestimmung gut dienen zu können, soll die Bichromatlösung in einem möglichst ausgedehnten Spektralbereich einen parallelen Verlauf ihrer log E-Kurve mit der log E-Kurve der Lösung 1 aufweisen. Diese Forderung ist im Spektralbereich von 4650—5100 ÅE verhältnismäßig gut erfüllt. Durch Anwendung eines Lichtfilters, welches nur in diesem Spektralbereich gut durchlässig ist, läßt sich die Empfindlichkeit der Methode erhöhen. Es kommt beispielsweise die Kombination GG 7/BG 4 der Jenaer Farbfilter in Betracht.

Die Messungen wurden unter Mitarbeit von Fräulein Margrit Günthart ausgeführt.

Für die Überlassung der Apparaturen sprechen wir dem Vorsteher des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich, Herrn Prof. Dr. von Halban, unseren besten Dank aus.

1-2 Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure als Reagens zum Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel.

Von

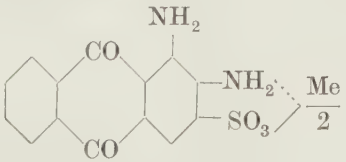
J. V. Dubský und V. Bencko.

Chemisches Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

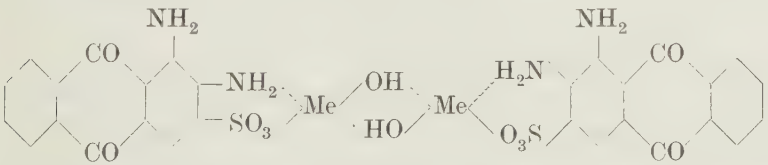
[Eingegangen am 20. Mai 1933.]

R. Uhlenhuth[1]) beobachtete im Jahre 1910 eine empfindliche Reaktion von 1.2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure mit Kupfersalzen. Das Reagens wird durch Lösen von 0,5 *g* der Sulfosäure in 500 *ccm* Wasser unter Zusatz von 40 *ccm* konzentrierter Natronlauge von 40° Bé hergestellt. 0,0019 *mg* Cu in 1 *ccm* zeigen noch gut sichtbare blaue Färbung; die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei 1:5000000. G. Malatesta und E. di Nola[2]) verstärken die Reaktion durch Ammoniak und schlagen für das Reagens folgende Zusammenstellung vor: 0,5 *g* der Sulfosäure, 100 *ccm* konz. Ammoniak, 340 *ccm* Wasser, 40 *ccm* NaOH-Lösung von 40° Bé. Wie Kupfer so rufen auch Kobalt und Nickel Blaufärbung hervor. Zur Unterscheidung fügt man Ammoniumchlorid zu; die Kupferfärbung schlägt dann in Rot um, während Kobalt- und Nickelfärbung unverändert bleiben.

Da sich mit dieser Reaktion niemand mehr beschäftigte und uns die Frage interessierte, was die Ursache der intensiven Färbung sei, die Bildung eines inneren Komplexsalzes I,



bezw. eines basischen Komplexsalzes II



oder nur einer Adsorptionsverbindung des entsprechenden Hydroxyds, so haben wir die Färbung und Niederschlagsbildung näher untersucht.

---

[1]) Chem. Ztg. **34**, 887 (1910); vergl. diese Ztschrft. **58**, 122 (1919).

[2]) Boll. Chim. Farm. **52**, 819 u. 855 (1913); vergl. diese Ztschrft. **58**, 122 (1919).

Die alkalische Lösung des Reagenses (die Sulfosäure wurde bezogen von der chemischen Fabrik Dr. Th. Schuchardt, Görlitz) wurde nach Uhlenhuth hergestellt und tropfenweise zu den Metallsalzlösungen zugefügt. 0,00001 n-$CuCl_2$-Lösung gibt noch eine blaue Trübung; 0,000001 n-Lösung verfärbt sich nur violett.

Zur Darstellung und Analyse des gebildeten Körpers wurde die alkalische Reagenslösung mit überschüssigem Kupferchlorid tropfenweise ausgefällt: der schwarzblaue Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Analysenergebnisse: 2,99%, 1,46%, 2,61% N, 51,73%, 49,98%, 47,29%, 47,70%, 47,30%, 43,68% Cu sprechen unzweideutig dafür, daß es sich nur um eine Adsorptionsverbindung des Anthrachinonderivats an das Hexolhydroxyd handelt:

$$4\,Cu(OH)_2,\ \text{d. h.}\ \left[Cu\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Cu\right)_3\right](OH)_2$$

und daß die Bildung des Sulfosalzes des Hexolhydroxyds auch nicht in Betracht kommt [etwa 7 Mol $Cu(OH)_2$ adsorbieren 1 Mol der Sulfosäure]: $3\,Cu(OH)_2 \,.\, 1\,Cu(\text{sulfosäure})_2$.

Die analogen Versuche mit den Kobaltsalzen ergaben ebenfalls schwarzblaue Niederschläge, deren Analysen für die Bildung von Adsorptionsverbindungen sprechen: 1,13% N

53,18%, 52,52% Co.

Derselbe Versuch, ausgeführt ohne Zugabe der Sulfosäure, ergab einen braunen Niederschlag mit dem Kobaltgehalt 58,77% Co.

Die schwarzblaue Adsorptionsverbindung des Nickelhydroxyds ergab:

0,88% N

56,57% Ni, 56,50% Ni.

Ohne Zugabe der Sulfosäure niedergeschlagenes Hydroxyd entspricht dem Hexolhydroxyd mit $x\,H_2O$: 52,83%, 53,29% Ni

$$\left[Ni\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Ni\right)_3\right](OH)_2 \,.\, x\,H_2O.$$

Die Bildung der komplexen oder der inneren Komplexsalze ist bei Diaminoanthrachinonsulfosäure in alkalischer Lösung demzufolge nicht in Betracht zu ziehen.

Die Arbeitsweise mit Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse.[1])

Von

J. V. Dubský und V. Dostál.

Chemisches Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

[Eingegangen am 27. Mai 1933.]

Ungezählte Apparate zur Schwefelwasserstofferzeugung sind beschrieben worden, und auch über das Einleiten von Schwefelwasserstoff haben H. Remy[2]) und F. Hahn[3]) erst in letzten Jahren ergänzende, wichtige Mitteilungen gemacht. Die Verwendung der Schwefelwasserstoffbomben der Firma The Matheson Co., North Bergen, N. J. U.S.A. ermöglicht eine ideale Arbeitsweise; leider bietet die Verwendung

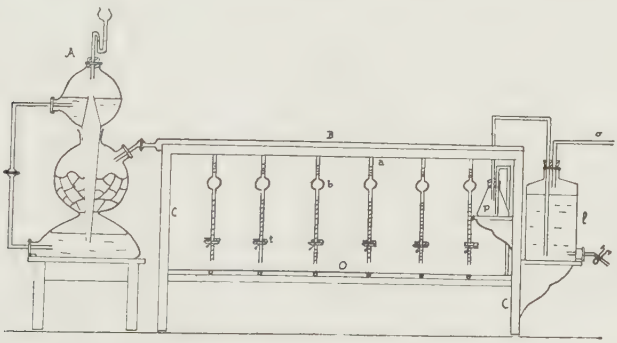


Abb. 2.

der amerikanischen Bomben in Europa gewisse finanzielle Schwierigkeiten (insbesondere kann die Wiederfüllung der Bomben unseres Wissens nur in U.S.A. ermöglicht werden).

In unserem Institut bewährte sich die Arnold-Thielesche[4]) Modifikation des Kipp-Apparats mit der folgenden Ableitungsvorrichtung, welche uns in mehrjährigem Betrieb vollkommen befriedigte (Abb. 2).

Der Kipp-Apparat **A**, aufgestellt auf einem niedrigen Stuhl, ist mit einem horizontalen Ableitungsrohr **B** aus Blei verbunden (Länge 150 *cm*, innere Weite 2 *cm*). Das Bleirohr ist in einer Rinne der Stellage **C** befestigt. Vom Bleirohr **B** zweigen (durch sechs entsprechende Öffnungen der Holzrinne) sechs vertikale, sich verjüngende Bleiröhren **a** ab, welche

[1]) Chem. Obzor **6**, 268 (1931).
[2]) Chem. Ztg. **47**, 505 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 398 (1924).
[3]) Chem. Ztg. **47**, 641 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 398 (1924).
[4]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 311 (1904).

durch Kautschukschläuche mit sechs Sicherheitskugeln **b** aus Glas verbunden sind; diese sind ferner mit Kautschukröhren und Klemmschrauben **t** versehen und vermitteln die Verbindung mit den Erlenmeyerkolben **s** (Abb. 3).

Auf derselben Stellage **C**, aber etwas niedriger ist das horizontale Gasableitungsrohr **O** befestigt (ein Glasrohr vom Durchmesser 1 *cm*), das ebensoviele horizontale Verbindungsstücke aufweist wie das Bleirohr. Diese vermitteln die Ableitung des überschüssigen Gases [Kautschukrohr mit Klemmschraube **P** (Abb. 3)]. Das Gasableitungsrohr kann direkt mit dem Abzug **o**, oder mit der Flasche **l** verbunden werden, die zur Schwefelwasserstoffwasser-Darstellung dient und durch einen Seitentubus entleert werden kann. Ferner ist die Flasche einerseits mit dem Sicherheitskolben **p**, andererseits mit dem Abzug verbunden.

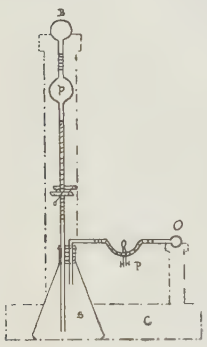


Abb. 3.

Diese Vorrichtung ermöglicht und sichert eine einfache Arbeitsweise, wobei alles überschüssige Gas entweder aufgefangen oder in den Abzug geleitet wird.

Arbeitsweise: Der Kipp-Apparat wird gefüllt [2 *l* Salzsäure (1:1) und 4 *kg* Schwefeleisen]. Der Erlenmeyerkolben mit der saueren, warmen Lösung, gut verschlossen, wird durch die Kautschukröhren verbunden (Abb. 3). Die Klemmschraube **P** zum Abzug wird geöffnet, ebenfalls die Klemmschraube **t** des Zuleitungsrohrs. Sobald die Luft aus dem Kolben verdrängt ist, wird Klemme **P** geschlossen. Unter stetem Schütteln wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Sobald keine Gasblasen mehr durchstreichen, wird die Klemmschraube **P** kurze Zeit geöffnet, wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Gleichzeitig wird durch das überschüssige Gas Schwefelwasserstoffwasser bereitet, das direkt zum Verdünnen der Lösung verwendet wird, bevor man von neuem Schwefelwasserstoff einleitet.

Vorteile dieser Vorrichtung: Das Bleirohr **B** dient als Gasreservoir und ermöglicht gleichmäßigen Druck aller Ableitungen. Die vertikalen Zuleitungsröhren hängen frei herunter und gestatten ein stetes Schütteln des Kolbens. Die Sicherungskugeln verhindern jegliche Verunreinigung des Zuleitungsrohrs **B**. Gleichzeitig wird Schwefelwasserstoffwasser bereitet, der Gasverbrauch verringert. Da die ganze Stellage sich im Digestorium befindet und jegliches Abgas direkt in den Abzug geleitet wird, ist die Umgebung frei von Beschwerden durch Schwefelwasserstoff.

Schnellanalyse von Wasserglas.

Von

F. S. Pertschik.

Aus dem Laboratorium des Ukrainischen wissenschaftlichen Forschungs-Instituts für Baumaterialien in Kiew.

[Eingegangen am 27. Mai 1933.]

Die klassische Methode der Kieselsäurebestimmung durch Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne ist sehr zeitraubend. Ich habe deshalb bei Wasserglasanalysen ein von N. A. Tananaeff[1]) bei Zementuntersuchungen angewendetes Prinzip auch für Wasserglas herangezogen.

Tananaeff behandelt die Probe mit Salpetersäure und Ammonnitrat und erhitzt nach gutem Durchmischen 15 Minuten lang auf dem Wasserbad. Die Kieselsäure wird dabei in körniger, gut filtrierbarer Form abgeschieden. Ich habe auch mit gutem Erfolg statt Salpetersäure und Ammonnitrat Salzsäure und Ammoniumchlorid benutzt.

Arbeitsvorschrift.

Etwa 2 *g* Wasserglas werden am besten in einem mit eingeschliffenem Deckel versehenen Wägegläschen abgewogen. (Wägt man in einem offenen Gefäß, so muß man das Chlorcalcium- oder Schwefelsäuregefäß aus dem Waagekasten herausnehmen und rasch wägen, um zu verhindern, daß Wasser aus dem Wasserglas verdunstet.) Man gibt dann 1,5—2 *g* krystallisiertes Ammoniumchlorid und 15 *ccm* Salzsäure zu dem Wasserglas, mischt mit einem Glasstäbchen und stellt 10 Minuten auf ein siedendes Wasserbad.

Hierauf fügt man ungefähr 50 *ccm* heißes Wasser hinzu und filtriert schnell. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man mit heißer, verdünnter Salzsäure (3 : 100) aus. Das Filter mit dem Niederschlag bringt man in einen Platintiegel, feuchtet mit 1 Tropfen Salpetersäure an und verascht vorsichtig. Wenn der Tiegelinhalt weiß ist, glüht man ½ Stunde auf dem Gebläse, läßt im Exsiccator erkalten und wägt.

Zur Bestimmung des Alkalis wägt man etwa 2 *g* ab, löst in heißem Wasser und titriert unter Benutzung von Methylorange als Indikator mit Salzsäure. Das Alkali wird als Na_2O berechnet. Sofern Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Schwefelsäure bestimmt werden müssen, benutzt man das Filtrat von der Kieselsäureabscheidung und wendet die üblichen Analysenmethoden an. Nachstehend teile ich einige vergleichende Kieselsäurebestimmungen nach der Schnellmethode und nach der Methode durch Eindampfen zur Trockne mit.

[1]) Sawodskaja Laboratorija No. 8 (1932).

Wasserglas	SiO_2 nach der alten Methode %	SiO_2 nach der beschleunigten Methode mit HNO_3 und NH_4NO_3 %	SiO_2 nach der beschleunigten Methode mit HCl und NH_4Cl %	Bemerkungen
N 1	25,27	25,24	25,23	auf feuchte Substanz berechnet
N 2	32,67	32,75	32,62	auf feuchte Substanz berechnet
N 3	41,25	nicht bestimmt	41,32	auf feuchte Substanz berechnet
N 4	62,72	62,86	nicht bestimmt	auf trockne Substanz berechnet

Zusammenfassung.

1. Die vorgeschlagene Schnellmethode gibt gute Resultate und ist für die Betriebskontrolle geeignet.

2. Ihrer Einfachheit halber eignet sie sich auch für die Ausführung durch nicht ausgebildete Hilfskräfte.

3. Die Bestimmung von Kieselsäure und Alkali dauert etwa 3 Stunden.

Zur Frage der Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen durch Verbrennung derselben in der calorimetrischen Bombe.

Von

E. Gawrilenko.

Aus dem Analytischen Laboratorium des Zuckerindustrie-Instituts zu Kiew.

[Eingegangen am 24. Mai 1933.]

Die Bestimmung des Schwefels in Brennstoffen nach der allgemein üblichen Methode von Eschka[1]) ist ziemlich langwierig. Sie läßt sich durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe ersetzen.

M. Holliger[2]) und ebenso M. W. Borodulin[3]) haben die Bestimmung in dem Verbrennungsrückstand durch Fällung mit Chlorbarium ausgeführt. Ihre Resultate sind, namentlich bei Brennstoffen mit niedrigem Heizwert, fast stets etwas niedriger wie die nach Eschka, aber für Betriebskontrollen noch hinreichend genau.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **13**, 344 (1874).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 445 (1909); Diese Ztschrft. **49**, 84 (1910).

[3]) Sammlung chemischer Arbeiten, Ausgabe N. T. U. WSNCh. 1929 (russisch).

Der Grund für ihre Minderwerte dürfte darin liegen, daß sie den Schwefel nicht vollständig bis zu Schwefelsäure oxydiert haben, sodaß die Möglichkeit von Verlusten von SO_2 mit den beim Öffnen der Bombe entweichenden Gasen bestand. Diese Fehlerquelle läßt sich vermeiden, wenn man die Verbrennung in der Bombe bei Gegenwart von Alkalilösung ausführt, sodaß SO_2 gebunden wird, und dann, nach Öffnen der Bombe, (am besten mit Wasserstoffperoxyd) das etwa vorhandene Sulfit in Sulfat überführt.

Ich habe zur Bestimmung des gebildeten Sulfats die jodometrische Methode herangezogen.

Das Prinzip derselben ist, den mit Salzsäure angesäuerten Bombeninhalt mit aufgeschlämmtem Bariumchromat zu versetzen, nach der Umsetzung des letzteren mit der vorhandenen Schwefelsäure mit Ammoniak alkalisch zu machen und vom Bariumsulfat und Bariumchromat abzufiltrieren. Die dem vorhandenen Sulfat-Ion entsprechende Menge Chromat-Ion geht ins Filtrat. Dieses wird mit Kaliumjodid und Salzsäure versetzt. Das freiwerdende Jod titriert man mit Thiosulfat.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens wirkt Eisen(3) störend, da es auch Jod freimacht. Aber auch Aluminium und Phosphate stören, da sie, ebenso wie Eisenhydroxyd, Chromat adsorbieren könnten; deshalb muß man diese Stoffe vor der Zugabe des Bariumchromats ausscheiden.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich folgende

Arbeitsvorschrift:

Man bringt die abgewogene Probe, etwa 1 *g*, als Pastille oder in Seidenpapier[1]) eingeschlagen und mit Eisendraht umwunden in die mit 12 bis 15 *ccm* 10%iger Kali- oder Natronlauge[2]) beschickte Bombe[3]) und verbrennt bei 27—30 Atmosphären Sauerstoffdruck.

Nach 10—15 Minuten dreht man die Bombe los und läßt vorher durch ein Auslaßventil langsam die Gase aus derselben herausströmen.

Den ganzen Inhalt der Bombe bringt man in ein Becherglas; die inneren Teile der Bombe werden mit heißem Wasser abgespült und sorgfältig mit einem Gummistäbchen abgewischt.

In das Becherglas werden dann 7—8 *ccm* einer 3%igen Lösung von Wasserstoffperoxyd gebracht. Der ganze Inhalt desselben wird 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Man säuert die Lösung mit starker Salzsäure bis zu stark saurer Reaktion auf Lackmuspapier an, fügt weiter 2—3 *ccm* Salz-

[1]) Das Seidenpapier übt, wie wir durch Versuche nachwiesen, keinen Einfluß auf die Schwefelbestimmung aus.

[2]) Das Alkali muß frei von S', SO_3'' und SO_4'' sein, worauf es zu prüfen ist.

[3]) Wir benutzten eine Bombe aus Kruppschem V2A-Stahl, die wir mit der ganzen calorimetrischen Apparatur von der Firma Julius Peters, Berlin, bezogen.

säure hinzu und kocht die Lösung weitere 5 Minuten unter beständigem Drehen des Glases, damit sich das Wasserstoffperoxyd rascher und vollständiger zersetzt. Man nimmt das Glas vom Feuer und fällt $Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$ und Phosphorsäure mit Ammoniak, das man bis zum schwachen Ammoniakgeruch zusetzt. Man erwärmt die Lösung (ohne sie zum Kochen zu bringen) noch 3 Minuten lang und filtriert in einen Meßkolben von 300 *ccm*, indem man die Wände des Gefäßes und den Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser abspült.

Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man rasch und energisch mit kochendem Wasser, bis das Filtrat ungefähr 150 *ccm* beträgt.

Gegen Ende des Auswaschens prüft man einen Teil des Waschwassers mit Bariumchlorid auf SO_4''. Gewöhnlich erhält man keine positiven Resultate mehr, wenn das Filtrat die Hälfte des Kolbens erfüllt. Die Lösung wird mit starker Salzsäure angesäuert. Nach dem Farbenumschlag gegen Lackmus fügt man noch 10—12 *ccm* Salzsäure zu, um später das Bariumchromat zu lösen. Hierauf gibt man 8—10 *ccm* eines Breies von $BaCr_2O_4$ in die Lösung, schüttelt den Inhalt des Kolbens energisch um und kocht die Lösung etwa 5 Minuten unter stetigem Schütteln des Kolbens. Man neutralisiert die Lösung mit Ammoniak (als Indikator dient Lackmuspapier), besser aber ist es, tropfenweise Ammoniak hinzuzugeben, bis die Färbung der Lösung beim Umschütteln des Kolbeninhaltes von Orangerot in Blaßgelb übergeht. Ein Ammoniaküberschuß schadet nichts. Der Kolben wird unter dem Hahn der Wasserleitung abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Kolbeninhalt wird energisch geschüttelt und dann durch ein gewöhnliches Doppelfilter in ein trockenes Becherglas filtriert. Die ersten Portionen des Filtrates werden verworfen. 100 *ccm* desselben werden mit der Pipette in einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen oder in ein Becherglas eingemessen. Man gibt eine Lösung von 3—4 *g* KJ in 5—10 *ccm* Wasser hinzu (wenn die KJ-Lösung gefärbt ist, so muß sie vorher durch einige Tropfen Thiosulfat entfärbt werden) und versetzt mit 15 *ccm* konz. Salzsäure.

Man läßt den verstopften Kolben, bezw. das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas 15 Minuten lang stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod mit einer 0,05 n-Lösung von Natriumthiosulfat in Gegenwart von Stärke als Indikator; letztere wird gegen Ende der Titrierung hinzugegeben. 1 *ccm* 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,000 535 *g* S. Die verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung, mit 3 multipliziert, ergeben die 1 *g* Kohle entsprechende Menge Thiosulfatlösung.

Bei der Analyse von Anthraziten, Kohlen und Braunkohle benutzt man eine 0,05 n-Thiosulfatlösung, und bei der Analyse von Torfen eine 0,02 n-Thiosulfatlösung.

Die zur Ausführung der Analyse erforderliche Zeit beträgt für eine Probe ungefähr 1½—2 Stunden.

Tabelle 1 gibt die Resultate vergleichender Schwefelbestimmungen nach der beschriebenen Bombenmethode und nach Eschka in verschiedenen Brennstoffen.

Tabelle 1.

Nr.	Proben des Mineralbrennstoffes	% S aus der Bombe jodometrisch			% S nach Eschka (Mittel zweier Bestimmungen)	Unterschied in % zwischen den Mittelwerten der jodometrischen Methode und der von Eschka
		1. Bestimmung	2. Bestimmung	im Mittel		
1	Anthrazit Marke ASch	2,40	2,34	2,37	2,45	+ 0,08
2	„ „	1,59	1,63	1,61	1,70	+ 0,09
3	„ ARSch	1,86	1,86	1,86	1,85	— 0,01
4	„ „	1,87	1,92	1,90	1,96	+ 0,06
5	„ AP .	0,77	0,77	0,77	0,81	+ 0,04
6	Braunkohle	3,68	3,66	3,66	3,71	+ 0,05
7	Torf Nr. 1 .	0,30	0,30	0,30	0,32	+ 0,02
8	„ „ 2 .	0,43	0,43	0,43	0,46	+ 0,03
9	„ „ 3 .	0,38	0,38	0,38	0,35	— 0,03

Wir analysierten weiter ebenso vergleichend „Faktis“ mit hohem Schwefelgehalt. Trotzdem wir bei der Analyse nur kleine Einwagen von Faktis (0,3 *g*) und eine große Menge des Gemisches von Eschka anwendeten und die Verbrennung mit aller Sorgfalt und Vorsicht im elektrischen Ofen unter allmählicher Erwärmung desselben und Regulierung der Temperatur vornahmen, unterschieden sich die erhaltenen Werte stark von den bei der Bombenmethode gewonnenen. Es muß hervorgehoben werden, daß zwischen zwei parallelen Bestimmungen der Methode von Eschka völlig übereinstimmende Resultate für Schwefel gewonnen wurden, da die Versuche mit aller Sorgfalt und Genauigkeit unter denselben Bedingungen vorgenommen wurden.

Tabelle 2.

% S der Wägemethode von Eschka			% S aus der Bombe mit der Wägemethode in Form von $BaSO_4$			% S jodometrisch aus der Bombe			
1. Bestimmung	2. Bestimmung	im Mittel	1. Bestimmung	2. Bestimmung	im Mittel	1. Bestimmung	2. Bestimmung	3. Bestimmung	im Mittel
13,38	13,32	13,35	18,98	18,86	18,92	19,06	19,32	19,44	19,22

Augenscheinlich ist die Bombenmethode bei der Kontrolle von Faktis auf Schwefelgehalt fast die einzige, da es geradezu unmöglich ist, die Analyse desselben nach der Eschkaschen Methode auszuführen.

Zusammenfassung.

Den Gesamtschwefel in Mineralbrennstoffen aller Arten kann man ziemlich rasch und genau nach der jodometrischen Methode bestimmen, indem man eine Einwage des Brennstoffes in der calorimetrischen Bombe verbrennt.

Dabei muß man, besonders bei der Analyse von Brennstoffen mit niedrigem Heizwert, wie hauptsächlich Braunkohlen und Torfen, folgendes beachten:

1. Vor der Verbrennung der Probe des Brennstoffes muß unbedingt eine alkalische Lösung zur Absorption von SO_2 in die Bombe gebracht werden.

2. In der aus der Bombe gewonnenen Lösung müssen die Sulfite z. B. mit Wasserstoffperoxyd oxydiert werden, worauf die überschüssige Menge desselben durch Kochen zu entfernen ist.

3. Vor der Schwefelbestimmung nach der jodometrischen Methode muß man vorher aus der Lösung $Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, P_2O_5 mit Ammoniak entfernen, da sich in Gegenwart derselben falsche Resultate bei der Analyse ergeben können.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. W. Forst.

Bei der Bemusterung von zinkischen Weißlagermetallen ist nach W. Boehm und W. Jorre[1]) der Sägeprobe der Vorzug zu geben. Wenn mangels geeigneter Vorrichtungen aber doch Bohrspäne entnommen werden, so muß mit Rücksicht auf die ganz außerordentliche Entmischungsneigung dieser Legierungen der durch Einschmelzen der Späne erhaltene Regulus völlig zu analysenfertigen Spänen zerkleinert werden. Die Unterschiede in der Zusammensetzung aus verschiedenen Schichten eines Proberegulus sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

	Zinn %	Kupfer %
Hälfte des vertikal durchschnittenen Regulus, aufgefeilt (wahre Durchschnittsprobe)	38,89	11,73
Obere Schicht der anderen Hälfte	37,06	12,66
Mittlere Schicht der anderen Hälfte	38,34	12,30
Untere Schicht der anderen Hälfte	40,22	11,41

H. Brückner.

[1]) Metall u. Erz **29**, 217 (1932).

Über Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen nach Versuchen von Bertha-Marie Schall hat W. Böttger[1]) berichtet. Die dabei erhaltenen Grenzwerte sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und in $^1/_{1000}$ *mg* (μg) angegeben. Die Versuche wurden jeweils so durchgeführt, daß 10 *ccm* (= Lösung + Reagens + etwaige andere Zusätze) zur Anwendung gelangten.

Reaktion auf	Abgeschiedener Stoff	Konz. des Reagenses und anderer Zusätze	Grenzkonzentration ohne, bezw. mit Beleuchtungsapparat	
$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbCl_2$	$HCl = 0{,}2$ n	6400	7100
$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbSO_4$	$H_2SO_4 = 0{,}2$ n	29	17
$Ag^{\cdot}$	AgCl	$HCl = 0{,}2$ n $HNO_3 = 0{,}2$ n	12,6	5
$Hg^{\cdot\cdot}$	HgCl	$SnCl_2 = 0{,}2$ m	20	4
$Cu^{\cdot\cdot}$	Kupferferrocyanid	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n $HCl = 0{,}2$ n	14	1,2
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	BiOCl	$HNO_3 = 0{,}002$ n $KCl = 0{,}1$ n Na-Acetat = 0,012 n	43	5
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe(CNS)_3$	$KCNS = 0{,}25$ n	0,6	1
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Fe-Ferrocyanid	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n $HCl = 0{,}01$ n	3,4	3,4
$Ni^{\cdot\cdot}$	Ni-Dimethylglyoxim	0,25 %ige alkohol. Lösung (1:10) verd. $NH_4OH = 0{,}2$ n	1,2	0,8
$Zn^{\cdot\cdot}$	Zn-Ferrocyanid	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n $HCl = 0{,}2$ n	26	0,08

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß durch Beleuchtung der Probe im Lichtkegel einer Bogenlampe die untere Erfassungsgrenze weitgehend herabgesetzt werden kann.

Bei der Ausfällung von Bleichromat in 0,2 *ccm* einer 0,05 m-Kaliumchromatlösung mit Bleinitrat in einem kleinen Reagensgläschen und bei Beobachtung im Lichtkegel eines Beleuchtungsapparates wurde eine Grenzkonzentration von $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ und damit eine Erfassungsgrenze von 0,00002 μg ermittelt.

Für den Nachweis von Kobalt bei gleichen Versuchsbedingungen mit einer schwach alkalischen Lösung von Nitroso-β-naphthol (0,0034 Mol/L) ergab sich eine Erfassungsgrenze von 0,000006 μg.

In Verbindung mit diesen Versuchen wurde die Erfassungsgrenze der Borsäure beim Einleiten des Dampfes von Borsäuremethylester in eine Mikroflamme zu 0,06 μg bestimmt. H. Brückner.

[1]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 29 (1930).

Zur flammenspektroskopischen Unterscheidung von Lithium und Strontium hat E. Macciotta[1]) folgenden Weg angegeben.

Die zu untersuchende Substanz wird auf einen Platindraht aufgetragen; dieser wird in den unteren Teil einer Bunsenflamme gehalten. Lithium wird durch eine sofortige intensive Rotfärbung der gesamten Flamme angezeigt. Die Gegenwart von Strontium wird erkannt, wenn darauf, nach Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure, in der Flamme sofort ein roter Sprühregen eintritt. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch an das Fehlen von Natrium und Barium gebunden.

H. Brückner.

Die Geschwindigkeit der Auflösung von Eisen und Nickel durch Königswasser hat C. F. Bonilla[2]) eingehend untersucht.

Die Lösung des Nickels erfolgt am schnellsten mittels eines Gemisches, bestehend aus 4 Vol. 38%iger Salzsäure und 1 Vol. 70%iger Salpetersäure. Für Stahl mit 0,2—0,3% Kohlenstoffgehalt wurde eine aus 12,5% Salzsäure und 87,5% Salpetersäure bestehende Mischung als am geeignetsten festgestellt. Siliciumeisen der Zusammensetzung Fe 81,7%, Si 14,5%, Mn 2,2%, C 1,0%, S 0,1%, P 0,5% war in Königswasser verschiedenster Zusammensetzung dagegen vollkommen unlöslich.

H. Brückner.

Kohlensäurebestimmung. Ein Apparat zur qualitativen Prüfung auf Carbonate nach A. Craig[3]) beruht auf folgendem Prinzip: Die zu untersuchende Substanz wird in ein Reagensglas gefüllt; dann wird Salzsäure zugegeben. Darauf wird das Glas mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein unten abgeschmolzenes Stück Biegerohr führt. In letzteres wird bis zu einem in seiner Wandung befindlichen seitlichen Loch Baritwasser eingefüllt, sodaß die entwickelten Gase direkt über dem Baritwasser vorbeiströmen.

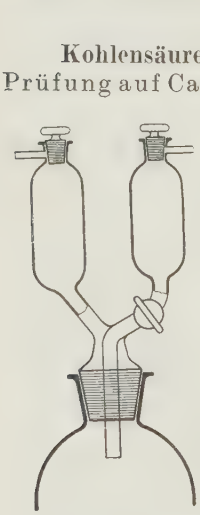


Abb. 4.

Ein Apparat von J. Pritzker und R. Jungkunz[4]) zur indirekten gewichtsanalytischen Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten besteht aus zwei durch Schliff miteinander verbundenen Teilen (Abb. 4). Das untere Gefäß dient zur Aufnahme der Substanz, der Aufsatz ist so konstruiert, daß Trockenturm und Flüssigkeitsgefäß gemeinsam in einem Schliff auslaufen, wodurch eine große Stabilität erzielt wird. Der Verschluß erfolgt nicht durch Gummistopfen, sondern durch eingeschliffene Hohlstöpsel, die mit einer Lochung versehen sind. Der Apparat ist von der Fa. Greiner & Friedrichs, Stützerbach (Thür.) zu beziehen. H. Brückner.

[1]) Rendiconti Seminario Facolta Scienze Universita Cagliari **1**, 55 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3324 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 128 (1932). — [3]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 1, 11 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2490 (1932). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 364 (1932).

Entfärbungsmittel. Zu dem Aufsatz von H. Utermöhlen[1]) über die Bestimmung der hydrolytischen Acidität der Bleicherde als neuen Weg zur Feststellung ihrer Entfärbungskraft hat O. Eckart[2]) eine ablehnende Stellungnahme veröffentlicht. Den Grund, warum diese Methode versagt, sieht er darin, daß es infolge des Adsorptionsvermögens der aktivierten Bleicherden für Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen nur sehr schwer möglich ist, den Säuregehalt der aktivierten Bleicherden genau zu ermitteln.

Zur Prüfung der Reinigungskraft verschiedener Kohlen für die Entfärbung von Weinen hat J. Vinas[3]) folgende Methode vorgeschlagen. Eine Probe des zu entfärbenden Weines wird mit wenig Schwefelsäure versetzt, um an Schwefeldioxyd gebundene Farbstoffe in Freiheit zu setzen. Auf 200 *ccm* Wein werden 2 *g* gereinigte Tierkohle zugegeben. Durch Vergleichsversuche mit anderen Kohlen wird die von diesen für gleiche Wirkung notwendige Menge bestimmt.

H. Brückner.

Ein neuartiges graphisches Verfahren zur Berechnung der Trennungsmöglichkeiten fester Substanzgemische durch Lösen und nachfolgendes Krystallisieren haben E. A. Guggenheim und W. H. Campbell[4]) beschrieben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. H. Brückner.

Gasabsorption. Eine neue Form des „Zehnkugelrohres" zur intensiven Waschung größerer Gasmengen mit kleinen Mengen Absorptionsflüssigkeit wird von P. Haack[5]) (in Wien, 9/3 Garelligasse) hergestellt. In diesem Apparat wird das zu waschende Gas mit einem Druckunterschied von anfänglich 10—20 *cm* W.-S. (später ist der Druckunterschied wesentlich geringer) durch ein senkrecht stehendes Vielkugelrohr gesaugt; damit wird erreicht, daß das Gas in jeder einzelnen Kugel ausgiebig mit der Waschflüssigkeit in Berührung kommt. Voraussetzung ist, daß sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im richtigen Verhältnis zum Durchmesser der Kugeln und besonders der Kugelübergänge befindet, indem für jede gegebene Gasgeschwindigkeit und für jede Menge Waschflüssigkeit bestimmte Abmessungen gewählt werden. Durch Anbringen eines engen seitlichen Verbindungsröhrchens zwischen der obersten und der untersten Kugel kann ferner erreicht werden, daß hochgerissene Flüssigkeit durch den in der untersten Kugel auftretenden Saugdruck immer wieder in diese zurückgeführt wird.

Im Gerät ohne Verbindungsrohr bildet sich ein regelrechtes Konzentrationsgefälle aus, indem das Gas nach dem Gegenstromprinzip gewaschen wird. Je nach der Absorptionsgeschwindigkeit verwendet man hierfür zweckmäßigerweise weniger oder mehr Kugeln. H. Brückner.

---

[1]) Chem. Ztg. **55**, 625 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 209 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 67 (1932). — [3]) Ann. falsific. **25**, 141 (1932). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 161 T (1932). — [5]) Chem. Fabrik **5**, 217 (1932).

Filtration. Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Laboratoriumsfiltration nach L. Kaufmann[1]) besteht aus einer Nutsche N (Abb. 5), die auf einem evakuierbaren cylindrischen Rohr F aufsitzt. Dieses hat zwei seitliche Ansätze, von denen der untere im Inneren des Rohres nach unten gebogen ist, außen ebenfalls abwärts führt und dort mit einem Hahn H_2 verschlossen ist. Ein Abzweig dieses Rohres führt zu einem Zweiweghahn H_1, der seinerseits auch mit dem oberen Ansatz von F verbunden ist. Die abzufiltrierende Suspension, bezw. die Waschflüssigkeit wird aus M nach N gedrückt. Das Filtrat kann entweder

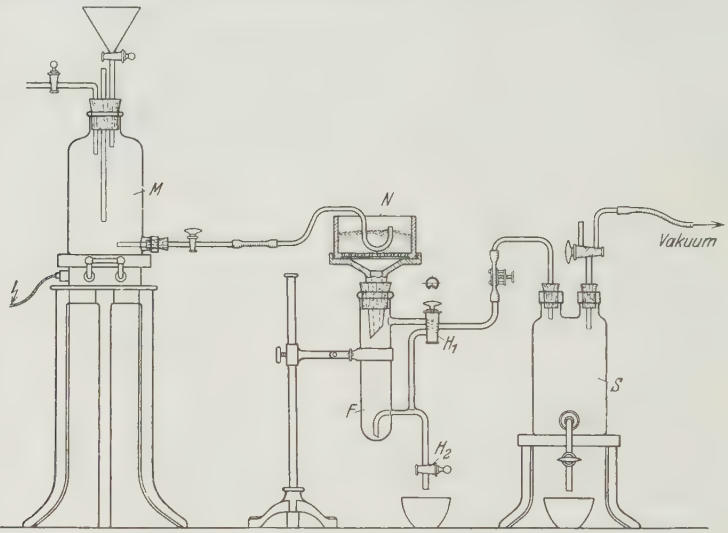


Abb. 5.

bei H_2 abgelassen oder nach S hinübergedrückt werden. Die weiteren Einzelheiten sind aus der Abb. 5 zu ersehen[2]). H. Brückner.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts staubförmiger Substanzen haben W. G. Gurewitsch und W. P. Wendt[3]) eine volumetrische Methode ausgearbeitet, da sie von der Erwägung ausgehen, daß alle feinkörnigen Staubteilchen von einer Luftschicht umgeben sind, deren Volumen auch in Rechnung zu ziehen ist. Zur Bestimmung benutzen sie den in Abb. 6 wiedergegebenen Apparat, den sie nach vielen Versuchen als am geeignetsten gefunden haben. Sie verwenden bei demselben keine Quecksilbersäule, sondern eine leichte Flüssigkeit, und zwar raffiniertes Petroleum.

In Abb. 6 (S. 33) bedeutet V = ein etwa 7 *ccm* fassendes Gefäß zur Aufnahme der Substanz, welches durch Schliff bei B mit dem Capillarrohr K verbunden ist. Letzteres trägt bei E einen Hahn und hat bei W eine Erweiterung, bei welcher oben und unten je eine Marke a und b eingeritzt

[1]) Chem. Fabrik **5**, 163 (1932). — [2]) Hersteller: Ver. Lausitzer Glaswerke A.-G., Berlin SO 36. — [3]) Ztschrft. f. allgem. Chem. (russisch) **7**, 555 (1932).

ist. Die Capillare K geht in eine, in *mm* eingeteilte Bürette L über, welche einen Ausflußhahn F besitzt und oben trichterförmig erweitert ist. P ist ein Rohr, welches bis auf den Boden einer Woulfeschen Flasche mit zwei Öffnungen geht, die als Vorratsgefäß für das Petroleum dient und an ihrer zweiten Öffnung ein Gummigebläse trägt, mittels dessen das Petroleum durch das Rohr P in die Bürette L gepumpt wird. M ist ein Becherglas mit Wasser und Thermometer; in dieses Becherglas hängt man das Gefäß V, um es auf einer bestimmten Temperatur zu halten.

Bei der Ausführung der Bestimmung ist zu berücksichtigen, daß die Höhe der Petroleumsäule nicht nur von dem Volumen der in V befindlichen Substanz, sondern auch von der Oberflächenspannung, der Viscosität, der Dampfspannung und von der Temperatur des Petroleums abhängig ist.

Es muß daher zuerst der Nullpunkt des Apparates bei einer bestimmten Temperatur eingestellt und diese Temperatur auch bei den Bestimmungen eingehalten werden. Dazu verbindet man das leere Gefäß V bei B mit dem Capillarrohr, wobei der Hahn E geöffnet bleibt, und senkt das Gefäß in das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllte Becherglas. Dann pumpt man, bei geschlossenem Hahn F, Petroleum in die Bürette L, bis dasselbe etwa 2—3 *mm* über der Marke b steht. Nach 2—3 Minuten öffnet man den Hahn F und stellt den Meniskus des Petroleums genau auf b ein, worauf man den Hahn E schließt und soviel Petroleum zugibt, daß es 2—3 *mm* unter der Marke a steht, und stellt es nach einigen Minuten genau auf diese Marke ein. Nach dem Ablesen der Höhe der Petroleumsäule in L läßt man das Petroleum abfließen und wiederholt den Versuch noch einige Male. Das aus den Versuchen gefundene Mittel ist dann der Nullpunkt. Nach Feststellung desselben wiederholt man den Versuch mit Substanzen von bekanntem spezifischen Gewicht, die man direkt in das Gefäß V einwägt, und stellt sich eine Kurventafel her, indem man auf der Abszisse die Volumina in *ccm* und auf der Ordinate die Höhe der Petroleumsäule anmerkt. Bei diesen Versuchen, sowie bei den Bestimmungen soll das Gefäß V zu etwa $^1/_4$—$^1/_3$ mit der Substanz gefüllt sein; vor allem muß die Temperatur des Wassers im Becherglas stets dieselbe sein.

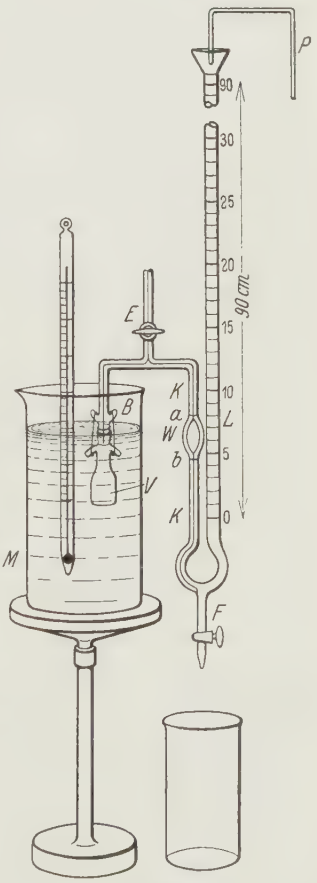


Abb. 6.

Beträgt z. B. der Nullpunkt 560 *mm* und ist nach Einwage der zu prüfenden Substanz die Höhe der Petroleumsäule 630 *mm*, so ist der Unterschied 630—560 = 70 *mm*. Aus dieser Zahl kann man an der Hand der Kurventafel das Volumen der Einwage ablesen und erhält durch Division der Einwage durch das Volumen das gesuchte spezifische Gewicht.

Mit Hilfe dieses Apparates läßt sich eine Bestimmung in 15—20 Min. einschließlich der Einwage der Substanz ausführen, während eine pyknometrische Bestimmung mit allen Vorbereitungen mehrere Stunden beansprucht. Die ausgeführten Bestimmungen zeigen, daß der neue Apparat in der beschriebenen Form gute und genügend genaue Werte gibt. W. Dehio.

Gasanalyse. Die Bestimmung des Butangehalts in Gasgemischen nimmt A. E. Krogh[1]) so vor, daß er das Gas fortlaufend in einer Art Bunsenbrenner verbrennt, und die Flammentemperatur an verschiedenen Stellen mißt. Die Temperaturdifferenz wird an einem Millivoltmeter abgelesen. Die Tatsache, daß bei geringem Butangehalt die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Flamme groß ist und mit steigendem Gehalt stark abnimmt, erlaubt, Schlüsse auf den Gehalt an Butan im Gas zu ziehen.

Die Bestimmung des Gehalts an verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen in Luft und niedrigsiedenden Gemischen führen E. Posner und R. A. Melikowa[2]) so durch, daß sie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Quecksilberacetat abtrennen, die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch silbernitrathaltige Schwefelsäure und die Naphthene und Paraffine durch aktive Kohle absorbieren. Flüssige, bis 150° C siedende Kohlenwasserstoffgemische können in gleicher Weise bestimmt werden, wenn sie vorher in einem luftleeren Raum verdampft und mit Luft vermischt werden.

Die gasanalytische Bestimmung von Olefinen durch Hydrierung beschreibt K. I. Skärblom[3]). Die Hydrierung wird über einem Nickel-Aluminiumoxydkontakt (100:2,5) bei 170—180° in 7—10 Minuten durchgeführt. Dann wird die Volumenkontraktion gemessen. Schwefelhaltige Gase werden vor Einführung in den Analysenapparat mit Arsentrichloridlösung gewaschen. Sind neben Olefinen andere hydrierbare Kohlenwasserstoffe (Aromatische Kohlenwasserstoffe und Acetylen) vorhanden, so müssen diese in einer Sonderbestimmung erfaßt werden. Das Gas muß vorher von Kohlensäure durch Kalilauge, von Sauerstoff durch Pyrogallol (nicht durch Hyposulfit, $Na_2S_2O_4$), von Kohlenoxyd durch Verbrennen über Kupferoxyd bei 300° (nicht durch Absorption mit Kupferchloridlösung) befreit werden.

Eine neue physikalische Methode für die Analyse von Gasmischungen, besonders von solchen, die Kohlenwasser-

[1]) Petroleum Engineer **1**, 111 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 153 (1932). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 939 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 252 (1932). — [3]) Teknisk Tidskr. **62**, 57 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2688 (1932).

stoffe enthalten, beschreibt W. J. D. van Dyck[1]). Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Gase in bestimmten Flüssigkeiten. Dazu wurde ein besonderer Rektifizierapparat konstruiert, mit dessen Hilfe die Gase aus den zu analysierenden Mischungen in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit herausgenommen werden. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung von Pentan, Butan und Propan in Kohlenwasserstoffmischungen. Die erhaltenen Resultate sind auf ½% genau. Die geringste, mit hinreichender Genauigkeit festzustellende Menge einer Komponente beläuft sich auf 2½%.

Über die Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen in Gasgemischen (Manganimetrische Methode, Phosphorlumineszenz), Anwendung zur Herstellung sauerstofffreien Stickstoffs berichten F. Hamon, A. Mayer und L. Plantefol[2]). Das Verfahren von P. G. T. Hand[3]) gestattet, Sauerstoff bis zu 1×10^{-7} *g* zu bestimmen, auch in einem Volumen von 10 *l* Gas bei Atmosphärendruck. Die Befreiung von Stickstoff wird durch Überleiten des Gasgemisches über Phosphor erreicht. Dieses enthält dann nicht mehr als 1 Teil in $1{,}7 \times 10^8$ Teilen.

Der unter dem Namen „Oxymeter" von K. W. Hetzel[4]) beschriebene neue Sauerstoffbestimmungsapparat der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft ist ein einfaches Prüfgerät zur raschen Feststellung des Sauerstoffgehalts von Bombensauerstoff. Eine einfache Zweihahngaspipette von 20 *ccm* Inhalt (mit seitlichem Hahntrichter von 25 *ccm* Fassungsvermögen) ist im oberen, verengten Teil direkt auf Sauerstoffprozente geeicht. Als Absorptionsmittel dient ammoniakalische, ammoncarbonathaltige Kupferchlorürlösung, die in einer Flasche mit Sicherheitsverschluß über Kupferdrahtnetz zwecks Regeneration aufbewahrt wird. Zum bequemen Anschließen sind dem Gerät noch ein auf Stahlflaschen aufschraubbares Verbindungsstück und ein Gasschlauch beigegeben. Das Oxymeter wird bei geöffneten Hähnen mit Sauerstoff durchspült, dann werden die Hähne geschlossen. Durch portionsweise Zugabe von Absorptionslösung (der Trichter wird vorher bis zur Marke mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt) sowie zeitweises Schütteln wird der Sauerstoff in kurzer Zeit absorbiert. Die Pipette füllt sich mit der Lösung, und im graduierten Teil sammelt sich, entsprechend der Verunreinigung des Sauerstoffs, ein Gasvolumen an, das prozentual abgelesen werden kann.

Die colorimetrische Bestimmung von Amylalkohol und Amylacetatdämpfen in Luft führt I. M. Korenman[5]) so aus, daß er die zu untersuchende Luft in eine trockene Flasche einsaugt, 20 *ccm* Alkohol (1:1) zusetzt und schüttelt. Die entstandene Lösung wird nötigenfalls filtriert. 1 *ccm* des Filtrats wird mit 0,1 *ccm* 1%iger Furfurol-

[1]) Journ. Inst. Petroleum Technologists **18**, 145 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 572 (1932). — [2]) Ann. physiol. Physicochimie biol. **6**, 452 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 747 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 353 (1924). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 551 (1932). — [5]) Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 940 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 252 (1932).

lösung und unter Kühlen vorsichtig mit 1,5 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure versetzt. In gleicher Weise behandelt man die Standardlösung und vergleicht dann die Färbungen.

Über die analytische Bestimmung der bei Luftuntersuchungen nach dem Glockenverfahren erhaltenen Salzsäure berichten A. Heller und M. Horn[1]). Sie engen den wässrigen Auszug des Versuchsgerätes auf Heizplatten ein, neutralisieren das Konzentrat mit Salpetersäure, treiben die Kohlensäure mittels Durchleitens von Luft aus der Lösung aus und ermitteln nach Einstellung des p_H-Wertes von ungefähr 7,4 mittels Bromthymolblaus das Chlor nach Mohr.

Die colorimetrische Bestimmung von Benzol in Luft beschreibt A. A. Gawrilow[2]). 20—50 *l* Luft werden durch eine Waschflasche geleitet, die ein Gemisch aus vier Teilen Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure enthält. Das Nitriergemisch wird in Eiswasser gegossen, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. 15—20 *ccm* der ätherischen Lösung werden mit 20 *ccm* 5%iger Schwefelsäure und 2—3 *g* Zinkstaub schwach erwärmt; das Nitrobenzol wird so zu Anilin reduziert. Die Lösung wird filtriert; ein Teil des Filtrats wird im Colorimeterglas mit einigen Tropfen 20%iger Sodalösung versetzt. Zur Lösung des Zinkniederschlags fügt man Weinsäure zu und schließlich tropfenweise eine Chlorkalklösung (0,75 *g* in 1000 *ccm* Wasser, wirksamer Chlorgehalt 10%), bis auf weiteren Zusatz derselben die Violett-Rosafärbung nicht mehr zunimmt. Diese Lösung wird gegen eine Vergleichslösung von bekanntem Benzolgehalt colorimetriert. Es konnten 0,23 *mg* Benzol je Liter Luft nachgewiesen werden.

Zur Benzolbestimmung in Benzinen eignet sich die Methode ebenfalls. 3—5 *ccm*, entsprechend 2—3 *g* Benzin, werden mit Nitriergemisch geschüttelt; dieses wird dann in heißes Wasser gegossen, wobei das Benzin infolge der starken Wärmeentwicklung verdampft. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Über eine potentiometrische Methode zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen berichten P. W. Wilson, F. S. Orcutt und W. H. Peterson[3]). Sie beruht auf dem Puffereffekt, den ein Salz einer Säure auf die Lösung dieser Säure ausübt. In einer wässrigen Lösung von Kohlendioxyd und Natriumbicarbonat ist der p_H-Wert eine Funktion der Aktivitäten des Bicarbonat-Ions und der anwesenden Kohlensäure. Der Betrag der letzteren hängt von dem Partialdruck des Kohlendioxyds in der Atmosphäre ab, welcher im Gleichgewicht mit der Lösung ist. Ist die Aktivität des Bicarbonat-Ions festgelegt, so ist der p_H-Wert nur eine Funktion des Partialdruckes des Kohlendioxyds, das im Gleichgewicht mit der Natriumbicarbonatlösung steht. Da Kohlensäure in Lösung nur sehr wenig dissoziiert, ist die

[1]) Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **8**, 198 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 899 (1932). — [2]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 26 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2490 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 357 (1932).

wirkliche Aktivität des Bicarbonat-Ions wesentlich die des anwesenden Bicarbonats. Daraus folgt, daß, wenn eine verdünnte Lösung von Natriumbicarbonat von bekannter Konzentration mit einer kohlendioxydhaltigen Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht wird, der p_H-Wert derselben ein Maß für den Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre ist. Dabei ist er unabhängig von der durchgeleiteten Gasmenge.

Die Messung des p_H-Wertes geschieht potentiometrisch mit Hilfe der Glaselektrode und eines Röhrenpotentiometers (Röhre O X 199). Die Glaselektrode wird so hergestellt, daß man 3 *cm* einer 6 *mm* weiten Glasröhre (aus „Corning 015"-Glas) an 20 *ccm* gewöhnliches weiches Glas anschmelzt und dann eine dünnwandige Kugel von 10 *mm* Durchmesser am Spezialglasende bläst. Die Dicke dieser Kugel ist durch die Empfindlichkeit des Potentiometers begrenzt. Die erwünschten Eigenschaften einer solchen Elektrode sind: nicht zu große Empfindlichkeit beim Handhaben und ein konstantes, reproduzierbares Potential gegen eine Standardlösung. In diese Kugel füllt man gesättigte Kaliumchloridlösung und bewegt dieselbe 3 Wochen in dieser Lösung. Dann wird sie eine Woche lang gegen eine Standardpufferlösung gemessen. Dazu dient die Zelle:

$$+\ \mathrm{Hg/HgCl/KCl//Pufferl\ddot{o}sung//Glas//KCl/HgCl/Hg.}$$

Da die Kalomelhalbzellen sich kompensieren, entspricht die gemessene elektromotorische Kraft dem Unterschied des p_H-Wertes der Lösungen auf jeder Seite der Glasmembran, vermehrt um das Potential im Glas. Nach einiger Zeit tritt Konstanz ein. Die so geprüfte Elektrode wird mit einer Kalomelelektrode verbunden. Diese Elektrode zeigte in dem angewendeten Gebiet übereinstimmendes Verhalten. Die Änderung der EMK mit dem p_H-Wert ist linear.

Wird eine Eichkurve für bekannte Bicarbonatkonzentrationen aufgestellt, so ergibt sich eine logarithmische Kurve für die Änderung des p_H-Wertes mit dem Kohlendioxydgehalt. Zur Erzielung genauester Resultate ist es gut, die p_H-Messungen im Gebiet der größten Krümmung dieser Kurve zu halten. Das kann z. B., wenn der Partialdruck des Kohlendioxyds so groß ist, daß der gemessene p_H-Wert im flachen Teil der Kurve liegt, dadurch erreicht werden, daß man die Konzentration der Bicarbonatlösung erhöht.

Die eigentliche Messung gestaltet sich wie folgt: Für die Analyse von Gasgemischen mit 0,03—0,7% Kohlendioxyd werden 10 *ccm* 0,001 n-Natriumbicarbonatlösung in das Reaktionsgefäß gebracht, in welches das zu untersuchende Gasgemisch so eingeleitet wird, daß 4—5 Blasen je Sekunde aufsteigen, wobei das Ganze auf einer Temperatur von 26° C gehalten wird. Nach ungefähr 5 Minuten werden die Hähne geschlossen; dann wird der p_H-Wert potentiometrisch gemessen.

Danach wird die Elektrode gegen eine bekannte Pufferlösung $(p_H)_2$ gemessen. Der $(p_H)_1$-Wert der Bicarbonatlösung errechnet sich dann zu:

$$(\mathrm{pH})_1 = (\mathrm{pH})_2 + \frac{\mathrm{EMK}_2 - \mathrm{EMK}_1}{0{,}0593}.$$

Für Konzentrationen von 0,7—7% Kohlendioxyd wird eine 0,0107 n-Natriumbicarbonatlösung gebraucht. Diese Lösung wird durch Verdünnen einer Standard Natriumbicarbonatlösung hergestellt; in die verdünnte Lösung wird Kohlendioxyd eingeleitet, bis $p_H = 6{,}0$ erreicht ist. Phenolrot als Indikator kann, zu genauerem Erkennen des Endpunktes, zur verdünnten Lösung zugesetzt werden (75 *ccm* einer 0,01%igen Lösung je Liter). Der entsprechende CO_2-Wert wird dann in der Eichkurve abgelesen (0,0593 bedeutet die Steigung der Geraden $p_H = f(EMK)$ für die Glaselektrode).

Sollen sehr genaue Messungen gemacht werden, so erhöht man die Genauigkeit des Potentiometers (hier 0,02 $p_H = 1$ Millivolt, maximaler Fehler also 4% p_H), analysiert die Ammonbicarbonatlösung auf gebundene Kohlensäure usw. Man kann den p_H-Wert auch colorimetrisch bestimmen und dabei eine Genauigkeit von 0,05 p_H erreichen.

Über den Gebrauch von metallischem Lithium bei der Analyse von Gasen (Bestimmung von Stickstoff in inerten Gasen) berichten J. H. Severyns, E. R. Wilkinson und W. C. Schumb[1]). Lithium bildet in geschmolzenem Zustand mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf nichtflüchtige Produkte. Der Gehalt an diesen dreien in sogenanntem reinen Helium kann daher aus der Druckabnahme festgestellt werden, wenn eine gegebene Menge unreines Helium mit Lithium in einem geschlossenen System zur Reaktion gebracht wird. Dem dient ein 400 *ccm*-Pyrex-Rundkolben, dessen Bodenansatz drei Capillarhähne trägt; einer derselben führt zum Capillarmanometer, ein anderer zur Hochvakuumpumpe, der dritte zum Gasvorrat. Da das Lithium zum Schmelzen erhitzt werden muß, ist in dem Kolben eine kleine Heizspirale angebracht, die das Eisenschiffchen, in welchem das Lithium zum Schmelzen gebracht wird, zugleich trägt und heizt. Der Strom wird durch starke Drähte in einem Pyrexrohr, das seinerseits durch einen Gummistopfen in den Kolbenhals eingesetzt ist, zugeführt.

Ein kleines Stück Lithium wird in das Schiffchen gebracht und die ganze Schmelzvorrichtung mittels des Gummistopfens dicht aufgesetzt. Dann wird sorgfältig evakuiert und die ganze Vorrichtung auf Vakuumdichtheit geprüft. Hierauf wird die Gasprobe in langsamem Strom eingelassen. Bei ungefähr 550 *mm* Quecksilbersäule wird die Gaszufuhr gestoppt und der Druck auf 0,25 *mm* genau abgelesen. Jetzt wird das Lithium geschmolzen. Nimmt der Druck nicht mehr ab, läßt man erkalten, liest den neuen Druck ab, erhitzt nochmals und vergewissert sich so, daß wirklich keine Absorption mehr stattfindet. Es ist vorteilhaft, den Wasserdampf durch Trockenmittel zu entfernen. Kohlensäure muß vorher aus dem Gas herausgenommen werden. Die Reaktion ist für alle praktisch geprüften Fälle vollkommen, die Ergebnisse sind sehr genau. Der maximale Fehler beträgt nicht mehr als 0,1%.

Über den Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas) berichtet W. Deckert[2]). Das Äthylenoxyd als

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 371 (1932). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 559 (1932).

Mittel zur Schädlingsbekämpfung unterliegt weit weniger scharfen Bestimmungen als die Blausäure. Die für die Freigabe von vergasten Räumen vorgeschriebene Gasrestprobe, eine von der I. G.-Farbenindustrie A.G. ausgearbeitete Probe mit Fuchsinschwefligsäurereagens[1]), hat nach Ansicht des Verfassers verschiedene Nachteile. Er macht deshalb die Umsetzung des Äthylenoxyds mit Kochsalzlösung zur Grundlage einer neuen Methode. Geht man von einer neutralen Kochsalzlösung aus, die man mit einem geeigneten Indikator versetzt, und fügt eine Spur Äthylenoxyd hinzu, dann tritt bei Erwärmung ein Farbumschlag ein, gemäß der Gleichung:

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2 - CH_2} + NaCl + H_2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + NaOH.$$

Bei Verwendung von einem Tropfen Phenolphthalein (1 : 1000) in 5 *ccm* 22%iger Kochsalzlösung tritt der Umschlag von Farblos nach Rosa bei Zusatz von 0,1 *mg* Äthylenoxyd ein. 2 Tropfen Bromthymolblau (0,4 *g* des letzteren in 380 *ccm* 96%igem Alkohol und Auffüllen auf 1000 mit destilliertem Wasser) rufen in der gleichen Menge Kochsalzlösung bereits bei Zusatz von 0,02 *mg* Äthylenoxyd einen Farbumschlag von Hellgelb nach Hellblau hervor. Die Empfindlichkeit der Reaktion liegt damit unter der noch als unbedenklich anzusehenden Grenze von 1 *mg* Äthylenoxyd je Liter = 0,05 Vol-%.

Methodisch geht der Verfasser so vor, daß er in ein 250 *ccm* fassendes scheidetrichterartiges Gefäß mit weitem Hals 200 *ccm* Wasser füllt, dann mittels Gummistopfens auf den Hals desselben ein weites Reagensrohr mit der Indikatorlösung einsetzt, in das seinerseits ein Einleitungsrohr bis zum Boden eintaucht; das Reagensglas besitzt etwas unter dem unteren Stopfenrand eine Öffnung von 1 *mm*. Die Bohrung des Hahnes des Trichtergefäßes ist so groß, daß 200 *ccm* Wasser innerhalb einer Minute auslaufen, die ebenso viel Luft durch das Reagensglas saugen. Nach beendetem Auslauf wird das Reagensglas herausgenommen und 1 Minute lang in siedendes Wasser gehalten. Zeigt sich nach dieser Zeit keine Spur einer Färbung, so bedeutet das bei Phenolphthalein als Indikator, daß die Äthylenoxydkonzentration unterhalb 0,5 *mg* je Liter (= 0,025 Vol.-%), bei Bromthymolblau, daß sie unterhalb 0,1 *mg* im Liter (= unterhalb 0,005 Vol-%) liegt.

Der Verfasser beschreibt noch einen zweiten Apparat, bei dem die Luft mit Hilfe eines Kolbens von Hand angesaugt wird. Dieser Apparat erlaubt in der gleichen Zeit eine größere Anzahl von Bestimmungen durchzuführen.

Durch Eichen der Farbtöne eines Mischindikators (Phenolphthalein + Bromthymolblau) gibt der Verfasser die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung.

Von anderen Gasen beeinflußt nur Ammoniak die Reaktion. In Gegenwart desselben verwendet man deshalb besser konz. Kupfersulfat-

[1]) Erstes Reichsrundschr. an die Länder v. 10. März 1932.

lösung. 0,1 *mg* Äthylenoxyd ruft beim Erwärmen derselben bereits eine deutlich sichtbare Ausscheidung von Cuprihydroxyd hervor.

Bei einem weniger gut arbeitenden sogenannten Reagenspapiernachweis verwendet der Verfasser anstatt des hier nicht zu brauchenden Filtrierpapiers Plättchen aus gesintertem Jenaer Glas von 1 *mm* Wandstärke.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Gase in Metallen beschreibt N. A. Ziegler[1]). Der Verfasser unterwirft das Metall im Hochfrequenzofen einer Hochvakuumschmelze bei 1800° (Graphittiegel). Der Hochfrequenzofen besteht ausschließlich aus Quarz, Glas und Vakuumkitt. Die Stromzuführung erfolgt durch wassergekühlte Kupferrohre am unteren Ende des Quarzrohres. Das Vakuum wird mittels eines Quecksilberpumpensystems aufrecht erhalten. Die Metallstücke (10 *g*) werden oberhalb des Glührohres in beliebiger Zahl bereitgestellt und mittels eines Magneten oder Stahlstiftes bei Bedarf ins Rohr fallen gelassen. Die Analyse der abgesaugten Gase erfolgt durch selektives Ausfrierenlassen in Kohlensäureschnee, bezw. flüssiger Luft und Messung des Gasdruckes im System nach dem Wiederverdunsten des jeweiligen Gasanteils. Wasser und Kohlensäure können vernachlässigt werden. Es handelt sich wesentlich um Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. Die Genauigkeit beträgt 0,002%. Die Methode ist besonders für gasarme Proben geeignet.

Die Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, H. A. Romp[2]) beruht darauf, das Gas mit einem eine periodische Bewegung ausführenden System in Berührung zu bringen, dessen Periode von der Dichte des Gases abhängig ist. Das Innere einer hohlen Unruhe ist so für das Gas zugänglich, daß dieses nahezu vollständig der Pendelbewegung derselben folgt. Auf der Welle der Unruhe sitzt eine hohle Trommel, die durch radiale Zwischenwände unterteilt ist. Je nach der Dichte ändert sich die Zahl der Schwingungen.

Eine Apparatur für die technische Gasanalyse beschreibt R. Lanzmann[3]). Die in den letzten Jahren angegebenen Apparate zur Gasuntersuchung, meist vom verbesserten und erweiterten Orsattyp, hält der Verfasser für den Gebrauch in Betriebslaboratorien für zu kompliziert. Seine Arbeitsweise ist eine Kombination der Hempelschen Methode und der von O. Pfeiffer[4]). Die Bürette ist in $^1/_{10}$ *ccm* eingeteilt, hat am unteren Ende einen Durchgangshahn, am oberen einen Winkelhahn mit Becheraufsatz und ist von einem Wassermantel umgeben. Der einfachen Absorption dienen Pipetten, in der Form nach Pfeiffer, mit Winkelhahn und Becheraufsatz. Die Winkelhähne dienen dazu, den schädlichen Raum mit Wasser zu füllen. Um die luftempfindlichen Absorptionsflüssigkeiten vor dem Altern zu bewahren, ist die zweite

[1]) Trans. elektrochem. Soc. **62** (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2490 (1932). — [2]) D. R. P. 552300 Kl. 421 (1928); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1332 (1932). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 891 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 557 (1915).

Öffnung der Pipetten mit Schliffhahn versehen. Nach der Meinung des Verfassers ist so ein guter Ersatz geschaffen für die unhandlichen 4 Kugel-Pipetten nach Hempel. Für die fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd verwendet der Verfasser Pfeifferpipetten mit Karlsruher Hähnen. Sie haben den Vorzug, daß die Capillaren mit Stickstoff aus einer Phosphorpipette gefüllt werden können. Im ganzen sind 3 Pipetten nötig, je eine mit Glycerin, Kalilauge und Kupfer-Ammoncarbonat. Für die fraktionierte Verbrennung wird das Öfchen nach L. Ubbelohde[1]) verwendet. Es kann auch unter Zuhilfenahme einer zweiten Bürette für Sauerstoff nach Cl. Winkler, bezw. L. M. Dennis und C. G. Hopkins[2]) über einem glühenden Platindraht verbrannt werden, wobei die Verbrennungspipette nach Greiner und Friedrichs[3]) oder nach H. A. Bahr[4]) zur Anwendung kommt. Ebenso kann man mit Hilfe einer zweiten Bürette nach W. Steuer[5]) verbrennen, schließlich auch noch nach Raßfeld[6]) mit Hilfe eines elektrischen Ofens, wenn man die zweite Bürette mit T-Hahn ausrüstet.

Über automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung berichtet Fr. Lieneweg[7]). Es handelt sich um einen umfassenden Bericht über die in der Industrie schon vielfach angewendete Methode, die Temperatur, die ein mit konstanter Stromstärke geheizter Platindraht in dem zu untersuchenden Gas annimmt, zu messen. Die Drahttemperatur und damit der Widerstand des Drahtes wird um so größer, je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist. Wird ein zweiter Draht unter denselben Bedingungen mit einem Vergleichsgas umspült, und werden die beiden Drähte zu einer Wheatstoneschen Brücke vereinigt, so ist die Widerstandsdifferenz zwischen den beiden Drähten ein relatives Maß für die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Gases. Nimmt man die eine Komponente des zu untersuchenden, aus zwei Gasen bestehenden Gemisches als Vergleichsgas, so ist der Strom vom Gehalt am zweiten Bestandteil abhängig.

Als Vergleichsgas dient in vielen Fällen Luft. Die Analyse ist immer möglich, wenn die Leitfähigkeit des zu untersuchenden Gases von der der Luft oder eines anderen als Vergleichsgas dienenden Gases verschieden ist. Der Unterschied muß mindestens 5% betragen, um noch einen Ausschlag über die ganze Skala eines empfindlichen technischen Galvanometers zu erhalten. Die Messungen sind unabhängig vom Gasdruck. Bei einer Drahttemperatur von 100° entspricht einer Leitfähigkeitsänderung von 5% eine Temperaturänderung von 5°.

Im allgemeinen kommen nur binäre Gemische in Frage. Auftreten von Dipolmolekülen ruft erhebliche Abweichungen hervor. Die Untersuchung ternärer Gemische ist möglich, wenn die zu bestimmende

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 553 (1915). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 774 (1904). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 71 (1919). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 151 (1930). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 457 (1929). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 85 (1930). — [7]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 531, 546 (1932).

Komponente so große Unterschiede in der Leitfähigkeit gegenüber den übrigen Bestandteilen aufweist, daß die Einflüsse der anderen Beimengungen vernachlässigt werden können. Hierher gehören Generator-, Schwel-, Koks- und Hochofengas, weil hier die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs etwa die siebenfache der Luft ist. Auch wenn die Teildrucke von zwei Komponenten ein bestimmtes Verhältnis einhalten, kann die Analyse durchgeführt werden. In diesem Sinn ist Luft immer als einheitliches Gas zu betrachten. Einen Sonderfall bildet das Röstgas, bei dem zwischen dem zu bestimmenden Schwefeldioxyd und einer anderen Komponente (Sauerstoff) eine funktionelle Beziehung besteht.

Beim Differenzverfahren wird das Gas zunächst durch die Meßkammer geschickt, dann wird ein Bestandteil absorbiert und das Restgas durch die Vergleichskammer geführt. Es muß dadurch natürlich eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit erfolgen. Bei einem Sauerstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch kann man Wasserstoff und Sauerstoff miteinander verbrennen, den Wasserdampf kondensieren und das Restgas durch die Vergleichskammer schicken.

Über die apparative Anordnung sowie über die technischen Verwendungsmöglichkeiten unterrichtet das Original. W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. da Rocha-Schmidt. C. Mahr.

Zinn, Arsen und Antimon. Die Bestimmung von Zinn im Zinnkies bei gleichzeitigem Vorhandensein von Cassiterit stützt B. Hirsch[1]) auf die verschiedene Löslichkeit dieser beiden Verbindungen in Säuren. Er erhitzt 1 *g* mit 10—15 *ccm* 63%iger Salpetersäure bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, erwärmt nach Zusatz von 30 *ccm* 38%iger Salzsäure 1 Minute weiter, verdünnt mit 50 *ccm* Wasser, filtriert und wäscht aus. Im Filtrat wird das als Zinnkies, im Rückstand — nach Aufschluß mit Natriumsuperoxyd — das als Cassiterit vorhandene Zinn bestimmt. Nach Hirsch soll man den Zinnkies auch dadurch bestimmen können, daß man 1 *g* erst mit 10 *ccm* Salpetersäure, dann mit 10 *ccm* Bromsalzsäure, schließlich mit 10 *ccm* 30%iger Salzsäure zur Trockne dampft, den Rückstand mit 50 *ccm* 30%iger Salzsäure aufnimmt, mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnt, 1 *g* Ferrum reductum und zwei schwedische Hufeisennägel zufügt, ½ Stunde kocht, unter Kohlensäureschutz abkühlen läßt und ohne vorherige Filtration mit Jodlösung titriert. Beim Verdampfen der bromsalzsauren Lösung soll sich kein Zinn verflüchtigen, was kaum immer zutreffen dürfte.

Das Zinn in Zinnschlacken will W. M. Muldowney[2]) durch Auskochen von 20 *g* mit 200 *ccm* Wasser und 60 *ccm* konz. Salpetersäure,

[1]) Chem. Ztg. **56**, 127 (1932). — [2]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 5, 14 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3021 (1931).

Filtrieren. Auswaschen mit 2%iger Salpetersäure und Trocknen erst anreichern, ehe man mit Natriumsuperoxyd aufschließt. Hierzu soll man den Rückstand veraschen, verreiben, einen Teil davon mit Natriumsuperoxyd aufschließen und das Zinn in üblicher Weise bestimmen. Die Filtration der bei der Salpetersäurekochung der Schlacke mehr oder minder stark gelatinös sich abscheidenden Kieselsäure dürfte aber unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten.

Für die schnelle Untersuchung von Zinnammoniumchlorid hat J. Haege[1]) eine sehr zweckmäßige Arbeitsweise angegeben. Nach dieser löst man 10 *g* des Salzes in einem 500 *ccm*-Meßkolben in Wasser und bringt auf Volumen. 100 *ccm* dieser Lösung werden in einem 200 *ccm*-Meßkolben mit Phenolphthalein und 2%iger Bariumhydroxydlösung bis zur Schwachrosafärbung versetzt, wodurch das Zinn als Zinnsäure ausfällt. Das Barium-Ion wird durch genügenden Zusatz von Natriumsulfatlösung (erkennbar an einer lebhafteren Rötung der sich bildenden, stärker dissoziierten Natronlauge) gefällt. Man neutralisiert mit 0,1 n-Schwefelsäure, füllt auf Marke auf, filtriert und verwendet je 50 *ccm* des Filtrates zur Ammoniak- und Chlorbestimmung. Das Ammoniak wird nach Gaillot[2]) durch Zusatz von 30—40 *ccm* 40%iger neutraler Formaldehydlösung und Titration der freigewordenen Säure bestimmt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$6\,CH_2O + 2\,(NH_4)_2SO_4 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O + 2\,H_2SO_4.$$

Die Formalinlösung ist vor Gebrauch stets nach Zusatz von Phenolphthalein auf neutrale Reaktion einzustellen. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Umsetzung von Gaillot[3]) zuerst umgekehrt zur Bestimmung des Formaldehyds benutzt wurde.

Die Chlorbestimmung erfolgt durch Titration mit 0,1 n-Silbernitratlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator. Für die Zinnbestimmung werden 50 *ccm* (= 1 *g* Einwage) der ursprünglichen Lösung entnommen und nach voraufgegangener Reduktion oxydimetrisch nach einer der bekannten Methoden titriert.

Für die Zinnbestimmung in Lagermetallen lösen A. M. Botschwar und A. M. Potapowa[4]) 0,2—0,5 *g* in 30 *ccm* Salzsäure (D 1,12) unter Zusatz von 0,5—1 *g* Kaliumchlorat, verkochen das Chlor, fügen 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19), 50 *ccm* Wasser und 3 *g* Zink hinzu, kochen bis zur erfolgten Auflösung des Zinks, geben ein Marmorstück hinein, kühlen ab und titrieren mit Jodlösung. Bei kupferreichen Lagermetallen entziehen sich hierbei mehrere Zehntel Prozent Zinn der Bestimmung. Über die volumetrische Bestimmung des Zinns in den Lagerweißmetallen macht ferner D. Lombardo[5]) Angaben, die zu Einwendungen Anlaß geben. Lombardo stellt nämlich fest, daß beim Aufschluß von 1,5—2 *g* Späne mit kochender Schwefelsäure (D 1,84), bei nachfolgender Reduktion durch Blei in salzsaurer Lösung unter Kohlen-

[1]) Chem. Ztg. **55**, 791 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 52 (1915). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **53**, 306 (1914). — [4]) Nichteisenmetalle (russ.) S. 319 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2494 (1932). — [5]) Metallurgia Italiana **24**, 10 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2070 (1932).

säureschutz, die Titration mit Jodlösung zu niedrige Werte ergebe. Das ist aber bei nur einmaliger Reduktion, noch dazu mit Blei, dem in der Spannungsreihe benachbarten Metall, durchaus verständlich. Für genaue Analysen ist doppelte Reduktion, besonders bei viel Kupfer, unerläßlich. In der Praxis wird in solchen Fällen auch nie mit dem theoretischen Faktor einer Maßflüssigkeit gerechnet, sondern fast ausnahmslos mit einem Faktor, den man erhält, wenn man ein entsprechendes Titermaterial ebenso behandelt wie die zu untersuchende Probe. Antimongehalte von 8—14% (des Zinns) befördern die Reduktion, bei mehr als 38% Sb ist der Umschlag mit Jod unscharf. Blei und Arsen in nicht zu großen Mengen sollen nicht stören, unbegreiflicherweise auch nicht Kupfermengen von weniger als 17% des Zinns! Reduktion mit Armcoeisen, einem Flußeisen von besonders hoher Reinheit, liefert bei Legierungen mit weniger als 38% Blei (bezogen auf Zinn) mit dem theoretischen Faktor genaue, d. h. bis zu 0,26% zu niedrige Zinnwerte! Bei bleireichen Legierungen wird der Umstand, daß die Zinnwerte um 0.20—0,36% zu niedrig sind, in Anbetracht der geringen Zinngehalte als unwesentlich betrachtet!

Als Schnellmethode der Arsenbestimmung in Weißmetallen beschreibt K. L. Ackermann[1]) die in vielen Laboratorien längst eingeführte Titration des abdestillierten Arsen(3)-chlorids in Natriumbicarbonatlösung mit Jodlösung. Hierzu zersetzt man die Feilspäne mit Salpetersäure[2]), raucht mit Schwefelsäure ab, bringt alles mittels konzentrierter Salzsäure in ein Destillierkölbchen, gibt 2 *g* Kupfer(1)-chlorid[3]) zu, sättigt mit Chlorwasserstoff und destilliert das Arsen(3)-chlorid im Chlorwasserstoffstrom. Die Destillation geschieht einfacher und schneller nach P. Jannasch und T. Seidel[4]). Das stark saure Destillat wird mit Natronlauge nahezu neutralisiert, mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzt und unter Zugabe von Stärkelösung mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. 1 *ccm* 0,05 n-Jodlösung entspricht 0,001874 *g* Arsen.

Einen Beitrag zur qualitativen Ermittelung des Antimons neben Zinn liefert D. Barković[5]). Er löst das Sulfidgemisch hierzu in 20%iger Salzsäure und versetzt in der Hitze mit Schwefelwasserstoffwasser bis zur Wiederauflösung des sich vorübergehend abscheidenden Niederschlages. Beim Abkühlen scheidet sich ein roter Niederschlag von Sb_2S_3 ab. Auf diese Weise sind noch 0,01 *mg* Sb(3) nachweisbar.

L. da Rocha-Schmidt.

Kupfer. Zum Nachweis des Kupfers auf trocknem Wege empfiehlt B. Batscha[6]) das Erhitzen der grünlichblauen Boraxperle erst in der heißeren Oxydationsflamme des Bunsenbrenners vorzunehmen, um sie dann bei abgestellter Luftzufuhr im Brennerrohr erkalten

[1]) Chem. Ztg. **55**, 702 (1931). — [2]) Im Original steht D 1,90! — [3]) Im Original steht $CuCl_2$! — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 605 (1911). — [5]) Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **5**, 236 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2186 (1931). — [6]) Ztschrft. f. physik. chem. Unterr. **45**, 117 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 411 (1932).

zu lassen. Hierbei färbt sich die Perle — ohne Zinnzusatz — selbst dann rötlich, wenn nur 0,005 *mg* Kupfer vorhanden sind. Das Versagen bei der üblichen Ausführung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß beim Herausziehen der heißen Perle aus der Reduktionsflamme teilweise Oxydation eintritt und die gebildete grünliche Färbung die rötliche aufhebt.

Gefälltes Kupfersulfid entspricht nach J. M. Kolthoff und E. A. Pearson[1]) praktisch der Formel CuS, wenn der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Nach 7tägigem Stehen unter Schwefelwasserstoff enthält der Niederschlag etwa 2% Cu_2S. Fällt man aus kochend heißer Lösung, so enthält der Niederschlag etwa 5% Kupfer(1)-sulfid, dessen Menge sich durch Altern noch vermehrt. Mit dieser vielfach bearbeiteten Frage beschäftigt sich auch eine Arbeit von F. Feigl[2]), auf die hier hingewiesen sei. Der praktische Analytiker wird aber von diesen Fragen kaum berührt, da er durch seine Arbeitsweise das gefällte Kupfersulfid als reines Kupfer(1)-sulfid (Cu_2S) zur Auswage bringt, falls er es nicht vorzieht, das Kupfer leichter und schneller elektrolytisch oder titrimetrisch zu bestimmen.

Bei der volumetrischen Kupferbestimmung mit Hilfe der Reaktion von G. Spacu[3]) bestätigte L. Cuny[4]) die von J. Golse[5]) angegebene Verbesserung. Bekanntlich scheidet nach G. Spacu und J. Dick[6]) eine nahezu neutrale, mit Pyridin bis zur Dunkelblaufärbung (maximal 1 *ccm*) versetzte Kupferlösung nach Zugabe von 25 *ccm* 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung die unlösliche Komplexverbindung $[CuPy].(CNS)_2$ ab. Nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Filtrieren läßt sich durch Messen des nicht verbrauchten Ammoniumrhodanids die zur Komplexbildung verbrauchte Menge und damit auch das gebundene Kupfer bestimmen. Zu diesem Zweck nimmt man die Fällung der Kupferlösung mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung bei Gegenwart von Pyridin in einem 110 *ccm* fassenden Kölbchen vor, füllt auf Marke auf, gibt zu 100 *ccm* des klaren Filtrats nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung hinzu und mißt den Überschuß derselben mit 0,05 n-Ammoniumrhodanidlösung zurück unter Benutzung von Ferrisulfat als Indikator. Ist der Verbrauch an 0,05 n-Ammoniumrhodanidlösung bei dieser Titration N *ccm* und erfordert ein in ganz entsprechender Weise durchgeführter blinder Versuch n *ccm* derselben Lösung, so errechnet sich die vorhandene Kupfermenge nach der Gleichung

$$0{,}001784\ (N - n + 0{,}15)\ g.$$

In Bezug auf die Ableitung des korrigierten Faktors 0,001784 und die Ergänzung 0,15 muß auf die Originalarbeit von J. Golse[7]) verwiesen werden. Voraussetzung für die Berechnungsformel ist dabei, daß die vorhandene Kupfermenge 0,055 *g* nicht übersteigt.

[1]) Journ. Physical Chem. **36**, 642 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3471 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **72**, 32 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 513 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3126 (1931). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 84 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 449 (1932). — [6]) Diese Ztschrft. **71**, 185 (1927). — [7]) Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 88—92 (1931).

Die von H. N. Thomson[1]) gemachte Mitteilung über die Kupferbestimmung nach der Fluorid-Jodidmethode, die bereits 1916 von A. Fraser[2]) veröffentlicht wurde, bringt nichts prinzipiell Neues. Die jodometrische Kupferbestimmung läßt sich durch entsprechenden Zusatz von Natriumfluorid auch bei Gegenwart von Eisen ausführen, was gegenüber der Arbeitsweise nach Low eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. L. da Rocha-Schmidt.

Cadmium. Das Cadmium in Cadmiumcyanidbädern bestimmt G. B. Hills[3]) titrimetrisch mit Ferrocyankalium analog der entsprechenden Zinktitrationsmethode. 10 *ccm* Badflüssigkeit werden mit 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1) unter mehrfachem Zusatz von Salpetersäure abgeraucht, mit etwa 200 *ccm* Wasser aufgenommen und mit 7 *ccm* Salpetersäure versetzt. Das Kupfer wird elektrolytisch abgeschieden. Das mit Salzsäure versetzte und dann eingedampfte Elektrolysat nimmt man mit Salzsäure auf, fällt Eisen mit Ammoniak, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, versetzt mit 15 *g* Natriumacetat und titriert mit Ferrocyankalium. Uranylacetat dient als Indikator[4]). Der Wirkungswert der Ferrocyankaliumlösung muß mit reinem Cadmiummetall oder reinen Cadmiumsalzen unter gleichen Bedingungen festgestellt werden.

Die Bestimmung von Cadmium in Aluminiumlegierungen hat N. F. Budgen[5]) vergleichsweise als Sulfid und elektrolytisch ausgeführt. 2 *g* Legierung wurden in möglichst wenig Salzsäure (1:1) gelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit 7 *ccm* konz. Salzsäure versetzt, auf 200 *ccm* verdünnt und bei 90° mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Wägung des Cadmiumsulfids, welches bekanntlich nicht der Formel CdS entspricht, ergab stets zu hohe Resultate. Für die elektrolytische Methode wurden 2 *g* mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht; dann wurde abgeraucht. Nach dem Verdünnen auf 300 *ccm* wurde gekocht und mit rotierender Anode bei 0,25 Amp./*qcm* und 5 V elektrolysiert, wobei gute Resultate erhalten wurden. Der maximale Säuregrad von etwa 2 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm* liegt bei dieser Arbeitsweise vor. L. da Rocha-Schmidt.

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums. Zur Identifizierung eines mit Ammoniak gefällten und gewaschenen Aluminiumhydroxyd-Niederschlags lösen K. Kershner und R. D. Duff[6]) den Niederschlag wenigstens teilweise durch Übergießen mit 5 *ccm* 6 n-Ammoniak, fügen zum Filtrat 10 *ccm* n-Ammoniumchloridlösung und 1 *ccm* einer Lösung von 0,4 *g* Purpurin und 0,01 *g* Sandarachharz in 1 *l* Äther. Beim Schütteln gibt sich Aluminium durch Rotfärbung des Schaumes zu erkennen. Eisen und Chrom stören nur wenig, die Erfassungsgrenze liegt bei 1 γ Aluminium.

[1]) Engin. Mining Journ. **133**, 278 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 411 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **40**, 818 (1916); vergl. diese Ztschrft **58**, 131 (1919). — [3]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 2, 7 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3471 (1932). — [4]) Vergl. H. Weil, diese Ztschrft. **52**, 549 (1913). — [5]) Metal. Ind. (London) **32**, 297 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2432 (1928). — [6]) Journ. chem. Education **9**, 1271 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1207 (1932).

Bei der acidimetrischen Bestimmung des Aluminiums ist es nötig, das Ausfallen des Aluminiumhydroxydes zu verhindern, da sonst die Bildung basischer Salze unvermeidbar ist. Von den dazu geeigneten Mitteln verwenden F. Vieböck und C. Brecher[1]) das Kaliumfluorid, das bereits von Th. J. J. Craig[2]) vorgeschlagen wurde. Das käufliche Kaliumfluorid enthält jedoch fast stets Silicofluorid. Da sich das Gleichgewicht: $SiO_2 + 2\,H_2O + 6\,KF = K_2SiF_6 + 4\,KOH$ nur sehr träge einstellt, wird bei der Rücktitration einer mit Lauge versetzten KF-Lösung weniger Säure verbraucht und umgekehrt. Man befreit das Salz von Kieselsäure und Silicofluorid dadurch, daß man es in einer Platinschale mit einem sauren Zuschlag, wie HF, HCl, NH_4F oder NH_4Cl auf 120—150° erhitzt, bis fast alles Krystallwasser verschwunden ist, und dann $^1/_2$ Stunde lang glüht. Nach dem Erkalten prüft man, ob 1 *g* gelöst in 100 *ccm* Wasser nach Zusatz von 10 *ccm* Säure und nach 10 Minuten langem Warten bei der Rücktitration einen korrekten Wert ergibt. Die von Vieböck und Brecher angegebene Aluminiumbestimmung beruht auf folgendem Prinzip: Die Aluminiumsalzlösung wird zunächst durch Zusatz von etwa n-Kalilauge annähernd neutralisiert. Dann setzt man für je 2—3 Millival Aluminium 10 *ccm* einer 20%igen, neutralen Seignettesalzlösung zu und titriert unter Anwendung von viel Phenolphthalein bis zum Auftreten eines rosa Farbtons. Nun fügt man für je 100 *ccm* verbrauchter 0,1 n-Lauge 1—1,5 *ccm* einer n-Bariumchloridlösung zu. Dadurch wird Tartrat als komplexes Bariumtartrat gebunden und das Aluminiumtartrat weiter zu $Al(OH)_3$ hydrolysiert. Man kann daher nach diesem Zusatz scharf auf Rosa titrieren. Nun setzt man auf je 1 Millival Aluminium 7—8 *ccm* einer 10%igen Kaliumfluoridlösung zu und titriert das entstandene Alkali mit 0,1 n-Säure, wobei man dem Nachröten etwa 2 Minuten lang Rechnung trägt. Zum Schluß fällt man das Barium mit überschüssiger Kaliumsulfatlösung aus, wonach man noch 3—4% Säure im Überschuß zusetzt. Den Überschuß titriert man nach 3—5 Minuten zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Säure zeigt 0,899 *mg* Aluminium an. Die Bestimmung kann in Jenaer Glasgefäßen ausgeführt werden. Einfacher kann die volumetrische Aluminiumbestimmung nach den Erfahrungen von J. Clarens und J. Lacroix[3]) durch die Anwendung von zwei Indikatoren gestaltet werden: Auf etwa 60 *ccm* der Lösung soll ein Tropfen einer 0,1%igen Methylorangelösung genommen werden. Die freie Säure ist neutralisiert, wenn die Intensität der Rotfärbung plötzlich stark abnimmt. Dann gibt man einige Tropfen Methylrotlösung zu und titriert in der Hitze weiter, bis eine deutliche Gelbfärbung bestehen bleibt. Etwa anwesendes Magnesium ist dann bereits mit ausgefallen. Man titriert in diesem Fall mit 0,1 n-Säure wieder bis zur beginnenden Rötung zurück. Dabei wird nur das Magnesiumhydroxyd aufgelöst.

In ganz ähnlicher Weise versucht H. L. Davis[4]) die titrimetrische Bestimmung der freien Säure und des Aluminiums in Aluminiumsalzlösungen.

[1]) Arch. der Pharm. **270**, 114 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 117 (1913). — [3]) Bull. soc chim. de France [4] **51**, 668 (1932). — [4]) Journ. Physical Chem. **36**, 1449 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 255 (1932).

Bei Verwendung von Thymolblau erfolgt der Umschlag von Rot nach Gelb dann, wenn alle freie Säure neutralisiert ist, wobei zweckmäßig zuerst Lauge bis zur Gelbfärbung zugefügt und mit Säure bis Rosa zurücktitriert wird. In der Hitze wird dann mit n-Lauge bis zur Blaufärbung weitertitriert. Oder man kann mit Lauge bis zur Auflösung des Aluminiumhydroxyds versetzen, dann mit Säure bis zur Gelbfärbung (A) und weiter bis zur Rötung (B) versetzen. Der Verbrauch an Lauge, vermindert um (A + B) entspricht dann der vorhandenen freien Säure. Aluminiumsulfatlösungen erhalten in jedem Fall vor der Titration einen Zusatz von NaCl. Auch diese Titrationsmethode dürfte nur angenäherte Werte ergeben.

Bei der gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Phosphat muß bei Gegenwart von Calcium nach A. G. C. Gwyer und N. D. Pullen[1]) besondere Aufmerksamkeit dem p_H-Wert der Lösung zugewendet werden, um ein Ca-freies Aluminiumphosphat ausfällen zu können. Am besten stellt man unter Verwendung von Bromphenolblau als colorimetrischem Indikator die Lösung durch Essigsäure und Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 4,0—4,5 ein. Gwyer und Pullen verwenden diese Methode, um die lösende Einwirkung von Milch auf Aluminiumkochgeschirr zu untersuchen. Dabei ließ sich kein merklicher Angriff feststellen. Die hin und wieder veröffentlichten Daten über hohen Aluminiumgehalt von Milch halten die Autoren für vorgetäuscht durch das Ausfallen von Calciumphosphat.

In Aluminiumlegierungen pflegt ein kleiner Teil des Aluminiums als säureunlösliches Aluminiumoxyd vorzuliegen. Wenn nur die Bestimmung des säurelöslichen Anteils beabsichtigt ist, so kann man nach dem Vorschlag von Bergmann[2]) in folgender Weise verfahren: Man löst in Salzsäure und unterwirft die Lösung ohne Abscheidung der Kieselsäure der Analyse. Mit Schwefelwasserstoff werden die dadurch ausfällbaren Metalle abgeschieden. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat wird das Aluminium als Phosphat gefällt, wobei Zink, Eisen, Mangan und Magnesium in Lösung bleiben. Nur die in amerikanischen Aluminiumproben häufigere Anwesenheit von Titan stört. In diesem Fall werden Al, Fe und Ti zusammen mit Oxychinolin gefällt und Fe und Ti gesondert bestimmt, oder man fällt das Aluminium mit Ammoniak und im Filtrat die übrigen Elemente mit Schwefelammonium. Diese Fällung wird abfiltriert, verascht und, nach dem Glühen, mit dem $Al(OH)_3$-Niederschlag vereinigt; dann wird geglüht und gewogen. Man erfährt so die Menge von Al, Fe, Mn, Zn und Ni. In einer zweiten Probe werden nach Zugabe von genügend Weinsäure nur Fe, Mn, Zn und Ni mit Schwefelammonium gefällt und als Oxyde gewogen. Die Differenz dieser beiden Wägungen ergibt das Aluminium. Die drei geschilderten Verfahren geben gut übereinstimmende Resultate, die der indirekten Bestimmung des Aluminiums aus der Differenz gegen 100% überlegen sind und durchweg um 0,3—0,4% tiefer liegen als diese.

[1]) Analyst **57**, 704 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 643 (1932).

W. D. Bancroft, H. L. Davis und E. C. Farnham[1]) machen darauf aufmerksam, daß die Fällung des Sulfat-Ions mit Barium durch anwesendes Aluminium viel weniger gestört wird als etwa durch Eisen usw. Die größten Abweichungen, die bei der Analyse von $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen erhalten wurden, betrugen +0,7%. Reines Aluminiumsulfat läßt sich auch in der Weise analysieren, daß zuerst bei 400—500° alles Wasser und nur spurenweise (0,1%) SO_3 ausgetrieben wird und dann durch Glühen vor dem Gebläse alles SO_3 entfernt wird.

Von L. H. Callendar[2]) wurden umfangreiche Versuche unternommen, um die beste Methode zur Bestimmung des Siliciums im Aluminium und in Silicium-Aluminium-Legierungen zu ermitteln. Zuerst wurde durch Versuche erhärtet, daß es unerläßlich ist, die Kieselsäure während 1 Stunde bei 900° zu glühen, um sie ganz wasserfrei und nicht hygroskopisch zu erhalten. Um das Reingewicht an SiO_2 zu erhalten, ist es üblich, mit Schwefelsäure und Flußsäure abzurauchen, zu glühen und den Gewichtsverlust als SiO_2 in Rechnung zu stellen. Ist Aluminium anwesend, so muß unbedingt 10 Minuten lang auf mindestens 1000° erhitzt werden, um sicher alles Aluminiumsulfat in Oxyd überzuführen. Ist der Kieselsäurerückstand dunkel gefärbt, so deutet das auf die Anwesenheit von Silicium hin. Solche Proben werden am besten nach der unten beschriebenen Natriumhydroxyd-Methode behandelt. Wegen der Fehlermöglichkeiten, die bei der Si-Bestimmung auch auf nicht vollständiger Abscheidung der Kieselsäure und Verlusten in den Filtraten beruhen, sei auf die Untersuchungen von A. Stadeler[3]) verwiesen. Es stellte sich heraus, daß man bei Serienanalysen mit einem ziemlich konstanten Verlust von 3% der Kieselsäure rechnen kann, wenn man den durch Abrauchen mit Schwefelsäure entwässerten Kieselsäurerückstand etwa 15 Minuten mit Wasser auskocht und durch ein Schleicher-Schüll-Filter Nr. 589 mittel filtriert.

Die im einzelnen geprüften Methoden seien hier aufgeführt.

1. Natriumhydroxyd-Methode: Die Aluminiumprobe wird in einem bedeckten großen Nickeltiegel mit frisch bereiteter 10%iger Natronlauge aufgelöst. Danach spült man Deckel und Tiegelwand mit heißem Wasser ab und kocht 10 Minuten weiter, aber ohne zur Trockne zu bringen. Dann verdünnt man und kocht, bis sich der gebildete Niederschlag vom Tiegelboden löst, und gießt den Tiegelinhalt unter Umschwenken in überschüssige 60%ige Schwefelsäure ein. Man spült alle Kieselsäurereste aus dem Tiegel mit Schwefelsäure heraus, bedeckt mit einem Uhrglas und dampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Dann erhitzt man noch 15 Minuten länger, erhält nach dem Verdünnen mit Wasser 15 Minuten im Sieden, filtriert, wäscht mit heißer verdünnter Salzsäure (1:3) und mit heißem Wasser aus, verascht und glüht bei 900° bis zur Gewichtskonstanz. Die Kieselsäure prüft man in der üblichen

[1]) Journ. Physical Chem. **36**, 515 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3470 (1932). — [2]) Analyst **57**, 500 (1932). — [3]) Stahl u. Eisen **47**, 966 (1927); vergl. diese Ztschrft. **85**, 156 (1931); **88**, 87 (1932).

Weise auf Reinheit. Im Filtrat befinden sich noch etwa 3% der anwesenden Kieselsäure, die bei genauem Arbeiten durch wiederholtes Eindampfen zu bestimmen wären. Für gewöhnliche Zwecke genügt jedoch diese Korrektur.

2. Anwendung eines Gemisches von verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Die Lösung wird dann bis zum Rauchen eingedampft, die rückständige Kieselsäure mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und aus der Lösung dieser Schmelze wieder abgeschieden. Bei dieser Methode ist jedoch die Gefahr des Auftretens flüchtiger Siliciumverbindungen kaum zu vermeiden. Callendar schlägt daher bei Serienanalysen bekannten Ausgangsmaterials einen Korrekturfaktor vor, der aus dem einmal bestimmten wahren Aluminiumgehalt und den nach dieser oder einer noch abgekürzteren Methode (nur Auflösen, Eindampfen, Wiederaufnehmen, Filtrieren und Glühen) erhaltenen Werten berechnet wird.

3. Anwendung einer Mischung von 60 *ccm* 60%iger Schwefelsäure und 40 *ccm* konz. Salpetersäure. Man verfährt wie üblich. Die erhaltenen Werte stimmen bei Berücksichtigung des SiO_2-Gehaltes des ersten Filtrates und Anwendung des Faktors 0,470 für das Verhältnis von SiO_2 zu Si gut mit den nach der NaOH-Methode erhaltenen überein. Auflösen nur in Schwefelsäure (D 1,6) erlaubt zwar rasches Eindampfen, führt jedoch zu Silicium enthaltenden Rückständen.

H. Wagner und H. Kolb[1]) beobachteten bei der Zinkbestimmung im Aluminium, die durch Auflösen der Aluminiumprobe in Natronlauge, Zusatz von Wasserstoffperoxyd und elektrolytische Abscheidung des Zinks aus dem Filtrat ausgeführt wurde, daß häufig noch Eisen im Filtrat vorhanden war, und daß dann der kathodische Zinkniederschlag stets etwas Eisen enthielt. Um den wahren Zinkgehalt zu ermitteln und gut übereinstimmende Werte zu erhalten, muß der elektrolytisch gefällte Metallniederschlag mit ganz verdünnter Salpetersäure abgelöst und das in Lösung gegangene Eisen mit Ammoniak gefällt und als Fe_2O_3 gewogen werden. Der Eisengehalt muß dann als metallisches Eisen von dem Gewicht des Zinkniederschlags abgezogen werden.

M. I. Schubin[2]) fällt bei der Zinkbestimmung im Aluminium nach dem Lösen der Probe in Natronlauge das Zink im Filtrat mit Natriumhydrosulfidlösung. Der Zinksulfidniederschlag wird mit verdünnter NaHS-Lösung, dann mit Wasser ausgewaschen und mit heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch Kochen und Zugabe von etwas 10%igem Wasserstoffsuperoxyd wird der Schwefelwasserstoff entfernt; dann wird schwach ammoniakalisch gemacht, wieder zum Sieden erhitzt, 1—2 *ccm* 25%iges Ammoniak hinzugefügt und filtriert. Aus dem Filtrat wird nach Zusatz weiterer Ammoniakmengen das Zink elektrolytisch niedergeschlagen. Hierbei wäre nach den oben erwähnten Erfahrungen von H. Wagner[3]) auf die Anwesenheit von Eisen zu achten.

---

[1]) Chem. Ztg. **56**, 890 (1932). — [2]) Nichteisenmetalle [russ.] 1932, S. 147; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2212 (1932). — [3]) a. a. O.

L. Szegö[1]) beobachtete, daß bei der vorgeschlagenen jodometrischen Eisenbestimmung im Aluminium die Oxydation des Jodids durch das Ferrisalz bei Gegenwart von Aluminiumsalzen beträchtlich verzögert ist. Szegö löst daher das Aluminium in Natronlauge und filtriert den zurückbleibenden Niederschlag, der Eisen, Kupfer und Titan enthält, ab, wäscht ihn mit warmem Wasser, löst in 20 *ccm* verd. Salzsäure, reduziert diese Lösung mit Zinn(2)-chlorid und titriert nach Zusatz von Zimmermann-Reinhardt-Lösung wie üblich mit 0,05 n-Kaliumpermanganatlösung.

Zwei Veröffentlichungen behandeln die Bestimmung des Natriums im Aluminium. E. R. Caley[2]) empfiehlt für den Fall, daß der Natriumgehalt größer ist als 0,01%, das Natrium ohne vorherige Abtrennung des Aluminiums oder der anderen Elemente direkt als Natrium-Magnesium-Uranylacetat zu fällen. Man löst dabei am besten die Aluminiumspäne in einem Quarztiegel in der geringstmöglichen Menge verdünnter Salzsäure, filtriert und dampft dann so weit ein, daß grade noch kein Aluminiumchlorid ausfällt. Dann gibt man 100 *ccm* des Magnesium-Uranylacetat-Reagenses zu und behandelt die Fällung in üblicher Weise weiter[3]). Einen ganz ähnlichen Vorschlag machen R. W. Bridges und M. F. Lee[4]): Nach dem Einengen der 1 *g* Aluminium gelöst enthaltenden Flüssigkeit auf ein Volumen von etwa 5 *ccm* wird das Natrium durch Zugabe von 100 *ccm* Zink-Uranylacetat-Lösung unter 45 Minuten langem Rühren gefällt[5]). Nach dem Absitzen über Nacht filtriert man, wäscht mit Reagenslösung, dann 2mal mit Äthylalkohol, 6mal mit Aceton, trocknet 30 Minuten lang bei 105° und wägt als Natrium-Zink-Uranyl-Acetat. (Faktor für Na = 0.01495). Auch diese Methode ist nur bei einem Natriumgehalt von mehr als 0,01% brauchbar.

Zur Durchführung der Bestimmung bei einem geringeren Gehalt des Aluminiums an Natrium arbeiteten die Verfasser eine andere Methode aus. Sie beruht auf der Oxydation des Natriums und der Anreicherung des Natriumoxydes an der Oberfläche, wenn das Aluminium unter Luftzutritt geschmolzen wird. Man schmelzt deshalb 25—50 *g* des Metalls in einem Eisentiegel, der mit einem wassergekühlten Deckel versehen ist und der zu $^2/_3$ in den Deckelausschnitt eines Tiegelofens eingesenkt ist. Man hält 15 Minuten im Schmelzfluß, läßt erkalten, bringt den Aluminiumblock in ein Becherglas und spült Tiegel und Deckel in dieses Glas hinein ab. Man läßt den Metallblock mit Wasser bedeckt 1 Stunde lang stehen, hebt ihn dann heraus und spült ab. Die Lösung wird mit 0,01 n-Schwefelsäure in kleinem Überschuß versetzt (Methylrot als Indikator), dann wird 5 Minuten lang gekocht; schließlich wird der Säureüberschuß mit 0,01 n-Natronlauge zurückgenommen. Das Schmelzen und Auslaugen wird wiederholt, bis der Verbrauch an Schwefelsäure auf 0,5 *ccm* sinkt. Die

[1]) Giorn. di Chim. ind. ed appl. **14**, 226 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1661 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 340 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 382 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 264 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929).

Anzahl der nötigen Operationen hängt von dem Natriumgehalt des Aluminiums ab.

Als dritten Weg zur Bestimmung des Natriums im Aluminium schlagen Bridges und Lee vor, die Hauptmenge des Aluminiums durch wiederholtes Einengen der salpetersauren Lösung und Auswaschen des ausgeschiedenen Aluminiumnitrates mit konz. Salpetersäure zu entfernen. Den Rest des Aluminiums fällt man dann mit Ammoniak, die übrigen Verunreinigungen mit Schwefelwasserstoff aus. Zum Schluß wird das Filtrat mit Ammoniumcarbonat von den letzten Schwermetallspuren und von den Erdalkalien befreit und das Natrium als Sulfat gewogen. Das Sulfat wird dann gelöst, ungelöst bleibende Rückstände werden zurückgewogen. (Diese recht zeitraubende und komplizierte Methode ließe sich vielleicht dadurch abkürzen, daß nach der Abscheidung des Hauptteiles des Aluminiums das Natrium neben dem Rest Aluminium und den anderen Verunreinigungen als Tripelsalz gefällt wird. C. M.) C. Mahr.

Nachweis und Bestimmung der Halogene. Zum raschen Nachweis von Chlorid in Cyaniden verwenden R. Montequi und E. Otero[1]) ein Reagens, das durch Auflösen von 4,25 *g* Silbernitrat und 2,7 *g* Quecksilberoxyd in einem Gemisch von 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 50 *ccm* Wasser hergestellt wird. 2 *ccm* der höchstens 0,5%igen Cyanidlösung werden mit 8 Tropfen des Reagenses versetzt. Trübung tritt bereits bei einer Chlorkonzentration ein, die 1% der Cyanidmenge ausmacht. Soll eine noch geringere Chlorkonzentration, etwa bis zu 0,1% herab, nachgewiesen werden, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: 0,25 *g* Cyanid werden in 3 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 3 *ccm* 2 n-Zinkacetatlösung geschüttelt und filtriert. Dem Filtrat werden 3—4 Tropfen konz. Salpetersäure und 4—6 Tropfen Reagens zugefügt. Zu hohe Cyanidkonzentration in der zu untersuchenden Lösung führt zur Bildung eines unlöslichen Komplexes aus Silbernitrat und Quecksilbercyanid.

Die von E. M. Gerstenzang[2]) bereits veröffentlichte Trennung der Halogen-Ionen mit Chloramin T wird in einer etwas abgeänderten Ausführungsform nochmals veröffentlicht[3]). Zum genauen Neutralisieren der auf Jod- und Brom-Ion zu prüfenden Lösung empfiehlt der Verfasser Ansäuern mit Essigsäure, Zusatz von Ammoncarbonat und Erhitzen. Zu 10 *ccm* der so erhaltenen Lösung soll dann noch 1 *g* Ammoniumchlorid an Stelle des Ammonacetats zugefügt werden.

C. Palmeri und G. Rizzi[4]) glauben die Anwesenheit von Halogen-Ionen durch folgende Probe nachweisen zu können: Ein Gemisch von Silberchromat und Calciumcarbonat soll nach Zusatz der zu prüfenden neutralen Lösung bei Anwesenheit von Halogenen Chromat-Ionen liefern, die an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen sind. Ebenso

[1]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 564 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2491 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 295 (1932). — [3]) E. M. Gerstenzang, Journ. chem. Education **9**, 318 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2689 (1932). — [4]) Industria chimica **7**, 147 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1807 (1932).

soll sich Silberrhodanid mit Halogen-Ionen zu Silberhalogenid und Rhodan-Ionen umsetzen, die dann in salpetersaurer Lösung mit Ferri-Ionen nachzuweisen wären. Wie jedoch A. Sconzo[1]) feststellte, sind diese Reaktionen aber keinesfalls charakteristisch für Halogen-Ionen, sondern werden auch durch eine große Reihe anderer Anionen, wie Rhodan-, Sulfid-, Jodat-, Thiosulfat- und Cyanid-Ion hervorgerufen.

G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu[2]) schlagen vor, die Chromylchloridreaktion dadurch empfindlicher zu gestalten, daß man zum Nachweis des überdestillierten Chroms die Überchromsäurereaktion anwendet: Man erhitzt das Gemisch von Bromid, Chlorid und Chromat in einem Reagensrohr mit Schwefelsäure. Das Brom steigt weniger schnell als das Chromylchlorid zur Öffnung des Reagensrohres empor. Dort befindet sich eine Porzellanschale, die mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung befeuchtet ist; Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Chlor an. Die Verfasser wenden die Destillation des Chlors als Chromylchlorid sogar zur quantitativen Bestimmung des Chlors neben Brom an: In einem 200 *ccm* fassenden Destillierkolben wird das Gemisch von Chlorid, Bromid und Chromat mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure befeuchtet, die aus einem Tropftrichter zutropft. Dann wird mit kleiner Flamme destilliert. Vorgelegt wird verdünntes Ammoniak. Ist das Kolbeninnere farblos, so setzt man sicherheitshalber nochmals 2 *ccm* Schwefelsäure zu und erhitzt 10 Minuten weiter. Dann wird die vorgelegte Lösung auf 200 *ccm* aufgefüllt. In 50 *ccm* des Destillats wird nach Reduktion mit schwefliger Säure das Chrom als Chromhydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Im Filtrat des Chromhydroxyds werden dann Chlor und Brom nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat ausgefällt; der Silberniederschlag wird gewogen. Man erhält so die dem Chlor äquivalente Chrommenge und die gesamte Halogenmenge. Die Resultate fallen für das Chlor meist eine Kleinigkeit zu hoch aus, auch wenn man das Chrom jodometrisch oder als Bariumchromat bestimmt.

Zur indirekten gravimetrischen Bestimmung des Chlors und Broms schlug J. Bougault[3]) bereits 1899 vor, einerseits den Gesamtsilberniederschlag zu wägen und andererseits den Silberniederschlag durch Zink und Schwefelsäure zu reduzieren und das ausgeschiedene Silber zu wägen. Da diese Methode verschiedentlich als nicht zuverlässig bezeichnet wurde, versuchten J. Bougault und E. Cattelain[4]) den Grund für die manchmal erhaltenen fehlerhaften Resultate zu ermitteln. Es zeigte sich, daß selbst ein geringer Bleigehalt des Zinks ein zu hohes Gewicht des Silbers ergibt. Man muß daher besonders reines (Elektrolyt-)Zink anwenden. Dann lassen die erhaltenen Resultate nichts zu wünschen übrig.

Um Hypochlorit in stark alkalischen Lösungen zu bestimmen, versetzen A. Wassiljew und E. Stutzer[5]) die Lösung mit

[1]) Industria chimica **7**, 573 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1807 (1932). — [2]) Bull. de Chim. pure et appl. **34** (1931). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **10**, 18 (1899). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **14**, 289 (1932). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 872 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 410 (1932).

überschüssiger titrierter Arsenitlösung, neutralisieren mit Essigsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, säuern dann schwach an, geben Bicarbonat im Überschuß hinzu und titrieren den Überschuß an Arsenit jodometrisch zurück.

A. G. Bajtschikow[1]) bestimmt Bromid in Gegenwart von Jodid und viel Chlorid nach folgendem Prinzip: Das Bromid wird in saurer Lösung mit Permanganat zu freiem Brom oxydiert, das mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Das Jod geht bei dieser Behandlung in Jodat über und stört nicht. Ist viel Chlorid anwesend, so wird auch etwas Chlor mit extrahiert. Dann muß die Chloroformlösung mit angesäuerter Sulfitlösung behandelt werden, wodurch Chlor und Brom als Chlorid, bezw. Bromid in die wässrige Phase übergehen. Aus dieser Lösung wird wiederum Brom durch Permanganat in Freiheit gesetzt, in Chloroform aufgenommen und titriert.

Störung der Jodbestimmung in Kupferjodür. Das auf Java aus natürlichen jodhaltigen Mineralwässern gewonnene Kupferjodür ist stets durch geringere oder größere Mengen Rohöl verunreinigt, wodurch die Jodbestimmung gestört werden kann. Nach A. Roussy[2]) läßt sich das Kupferjodür durch konz. wässriges Ammoniak leicht vollständig in Lösung bringen und in dieser Lösung nach E. Schulek[3]) untersuchen. C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative uud quantitative Analyse.

Von

H. Stettiner.

Ameisensäure[4]) wird konduktometrisch in Gegenwart von Essigsäure nach E. E. Moore und E. I. Fulmer[5]) bestimmt. Titriert man schwache Fettsäuren mit starken Basen (0,1 n-Natronlauge), so findet man im Neutralpunkt der Leitfähigkeitskurve kein ausgesprochenes Minimum. Benutzt man eine schwache Base (Ammoniak), so geht die Leitfähigkeitskurve durch ein wenig deutliches Minimum und steigt dann an. In der Nähe des Neutralpunktes wird die Hydrolyse stärker, die Leitfähigkeit nimmt nur wenig zu. Ist die Base dann im Überschuß vorhanden, so wird die Hydrolyse unterdrückt, und die Leitfähigkeit ändert sich nicht mehr. Dieser Punkt liegt unter den Versuchsbedingungen der Verfasser etwa 6% höher, als der wahre Neutralpunkt. Es wurden 0,01274 bis 0,00641 n-Säuren angewendet. Im Original wird weiter die benutzte Apparatur beschrieben; ferner werden Tabellen über die mit Ameisensäure und Essigsäure durchgeführten Versuche und ein Berechnungsverfahren angegeben, nach dem unter Benutzung eines Raumdiagramms der Prozentgehalt an Ameisensäure und Essigsäure in Gemischen ermittelt werden kann.

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 54 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 95 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 703 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **66**, 161 (1925). — [4]) Vergl. auch die weiter unten besprochene Arbeit von E. Charles (S. 55). — [5]) Iowa State College Journ. Science **4**, 1 (1929); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1458 (1931).

Zur titrimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure teilt R. G. C. Oldeman[1]) mit, daß man die Genauigkeit des Schnellverfahrens von P. Fuchs[2]) bis auf $\pm$ 0,2 *mg* Ameisensäure steigern kann, wenn man durch Zusatz von Kochsalz den Mercurichloridüberschuß komplex bindet und dadurch die Titration mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein ermöglicht. H. Stettiner.

Essigsäure. Eine kritische Besprechung der bekannten qualitativen Reaktionen zum Nachweis der Essigsäure bringt E. Tschirch[3]). Es wird ausgeführt, daß die Jod-Lanthanreaktion am empfindlichsten und zuverlässigsten ist.

Die Bestimmung der Verunreinigungen an Wasser, Ameisensäure und höheren Homologen im Eisessig führt E. Charles[4]) unter Benutzung genauer Schmelzpunktsbestimmungen durch. Die Ameisensäure wird zunächst nach einem der bekannten Verfahren bestimmt [L. Daniel[5]) (Fällung mit $HgCl_2$ und jodometrische Bestimmung des gebildeten Mercurochlorids), A. Lieben[6])]. Für laufende Analysen wird die Titration mit Bromwasser als hinreichend genau empfohlen. Das Bromwasser wird bei 18—20° gesättigt und in Gegenwart von Natriumacetat (durch Zugeben von Carbonat im Eisessig selbst erzeugt) angewendet. Dabei sind von der verbrauchten Menge 0,35 *ccm* abzuziehen, die man zur Erzeugung einer erkennbaren dauerhaften Gelbfärbung am Ende der Titration benötigt.

Den Wassergehalt bestimmt man mit Essigsäureanhydrid in der Wärme, wobei man 0,01% Schwefelsäure als Katalysator zugibt. Dabei ist zu beachten, daß unter diesen Bedingungen die Ameisensäure mit dem Anhydrid quantitativ Essigsäure und Kohlenoxyd bildet, sodaß man für die Berechnung des Wassergehaltes von der angewendeten Anhydridmenge außer dem Überschuß, dessen Größe durch eine Schmelzpunktsbestimmung festgestellt wird, auch das von der Ameisensäure verbrauchte Anhydrid abziehen muß. Der Berechnung liegen die folgenden Schmelzpunktserniedrigungen des Eisessigs zu Grunde, wobei für reinen Eisessig ein Schmelzpunkt von 16,70° angenommen wurde:

1% Wasser	2°
1% Ameisensäure	0,8°
2% höhere Homologe . . .	1,0°
1% Essigsäureanhydrid . . .	0,38°
0,1% Schwefelsäure	0,04°

Der Prozentgehalt an Wasser ist gegeben durch die Gleichung

$$E = \frac{0{,}38\,(P - 2{,}22\,F) \pm [A_1 - (A_2 - 0{,}8\,F)]}{4{,}15},$$

in der P die Menge des angewendeten Anhydrids, F der Gehalt an Ameisensäure in %, A_1 der ursprüngliche Schmelzpunkt des Musters und A_2 der

[1]) Pharm. Weekbl. **68**, 379 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3642 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **78**, 125 (1929). — [3]) Österr. Chem. Ztg. **34**, 38 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2907 (1931). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **14**, 5 (1932). — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **5**, 581 (1927). — [6]) Monatsh. f. Chem. **14**, 746 (1893); vergl. diese Ztschrft. **33**, 471 (1894).

durch Addieren von 0,04° (für den Katalysatorzusatz) korrigierte Schmelzpunkt nach der Reaktion mit dem Anhydrid ist. Die eckige Klammer hat positives Vorzeichen, wenn die Differenz zwischen A_2 und der durch das Verschwinden der Ameisensäure hervorgerufenen Schmelzpunktserhöhung von 0,8 F größer ist, als A_1; im umgekehrten Fall ist sie negativ.

Der Prozentgehalt an höheren Homologen beträgt

$$2\,[16{,}70 - (A_1 + 2\,E + 0{,}8\,F)].$$

Weiterhin wird eine Apparatur angegeben, mit der der Gehalt an Ameisensäure durch gasvolumetrische Messung des entstandenen Kohlenoxyds in einem Arbeitsgang mit der Wasserbestimmung durch Acetylieren gemessen werden kann.

Zur Titration starker anorganischer Säuren in Essigsäure wird von K. Täufel und G. A. Haber[1]) ein Verfahren empfohlen, das mit Dimethylgelb als Indikator arbeitet. Bei einer Gesamtkonzentration an Säure von 0,1 Normalität ist der „Titrierexponent" $p_H = 3{,}1$. Versuche über die Eignung verschiedener Indikatoren für die genaue Erfassung dieses Exponenten führten zu dem üblichen Verfahren, in 50%iger alkoholischer Lösung auf Methylorangepapier zu tüpfeln. Die Verfasser arbeiten dagegen ohne Alkohol mit direkter Titration wie folgt: 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die auf die Konzentration 0,1 n gebracht wurde, werden mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein austitriert. Darauf setzt man 4—6 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Dimethylgelb in 90%igem Alkohol zu und titriert mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Auftreten eines Orangetones. Dann setzt man auf je 10 *ccm* Flüssigkeit 0,5 *ccm* reines Aceton zu, wodurch der Farbton wieder nach Gelb umschlägt. Man titriert mit Salzsäure weiter, bis die Farbe einer Vergleichslösung erreicht ist, die einen Puffer von $p_H = 3{,}1$, Phenolphthalein, Dimethylgelb und Aceton in genau den gleichen Konzentrationen wie die Titrierflüssigkeit enthält. Zum Vergleichen wird das Titriercoloriskop von L. Grünhut[2]) empfohlen. Die Mineralsäure ergibt sich aus der Differenz zwischen der gesamten Säure und der mit Dimethylgelb ermittelten Essigsäure. Als Pufferlösungen werden empfohlen:

1. 17,51 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumbiphthalatlösung auf 100 *ccm* aufgefüllt.

2. 1,50 *ccm* 0,1 n-Salzsäure mit 8,50 *ccm* 0,1 n-Glykokollösung gemischt, die an Kochsalz 0,1 n ist.

3. 15,40 *ccm* 0,1 m-Citronensäurelösung mit 4,60 *ccm* einer 0,2 m-Lösung von sek. Natriumphosphat gemischt.

Der Hauptvorteil der Verwendung von Dimethylgelb an Stelle des üblichen Methylorange besteht darin, daß der Farbenumschlag schnell ohne das Auftreten von Zwischentönen vor sich geht. Die Analysenresultate sind nach einer Tabelle der Verfasser genauer, als die mit Methylorange erzielten. H. Stettiner.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 335 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **37**, 304 (1919); vergl. diese Ztschrft. **63**, 475 (1923).

Milchsäure. Nachweis. Die Reaktion von K. Brauer[1]) auf Milchsäure, die auf der Abspaltung von Formaldehyd beruht, wird nach E. Tikkanen[2]) am besten wie folgt ausgeführt: 0,5 *ccm* verd. Milchsäurelösung werden unter Kühlung allmählich mit 3 *ccm* Schwefelsäure versetzt. Bei einer Temperatur von höchstens 50° überschichtet man mit 2 *ccm* frisch bereiteter 1%iger wässriger Brenzcatechinlösung oder besser mit Guajakollösung, die keine vorherige Abkühlung erfordert. Es entsteht eine rote Färbung; Brenzcatechin gibt diese auch direkt mit verschiedenen Aldehyden.

Eine Vereinfachung und Verbesserung des colorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung der Milchsäure im Blut, das ursprünglich von Z. Dische und D. Laszlo[3]) angegeben wurde, bringt K. J. Anselmino[4]). Um eine auftretende Eigenfärbung auszugleichen, müssen Dische und Laszlo ein umständliches Colorimetrierungsverfahren anwenden. Der Verfasser arbeitet folgendermaßen: In einer Reihe von Zinklactatlösungen von 10—45 *mg*-% ruft man nach Dische und Laszlo eine Farbreaktion mit Hydrochinon hervor. Man vergleicht nun diese Lösungen in einem Colorimeter z. B. mit der 20 *mg*-%-Lösung, die zuvor auf eine bestimmte Schichthöhe fest eingestellt worden ist, und stellt aus Schichthöhen und Konzentrationen ein Kurvendiagramm auf. Wenn man nun gegen die gleiche 20 *mg*-%-Lösung unbekannte Lösungen im Colorimeter auf Farbgleichheit einstellt, so ergibt sich deren Milchsäuregehalt an Hand des Kurvendiagramms aus ihrer Schichthöhe. H. Stettiner.

Benzoesäure. Nachweis. In Lebensmitteln weist A. N. Leather[5]) Benzoesäure nach, indem er dieselbe in einer besonderen Apparatur im Wasserdampfstrom abdestilliert und in Lauge auffängt. Durch Ansäuern, Ausäthern und Zugeben eines Tropfens starken Ammoniaks zu der ätherischen Lösung entsteht bei Anwesenheit von Benzoesäure eine Trübung. Da dieselbe sich auch mit anderen organischen Säuren zeigt, erfolgt die endgültige Identifizierung als basisches Ferribenzoat oder als Silberbenzoat unter dem Mikroskop. Auf diesem Weg lassen sich auch in reinen organischen Verbindungen Benzoylgruppen nachweisen.

Die von J. Großfeld[6]) empfohlene Form der Benzoesäurebestimmung (colorimetrische Messung der durch Umwandlng in m-Diaminobenzoesäure bewirkten Rotfärbung) nach E. Mohler[7]) hat nach Angaben von E. T. Illing[8]) in dieser Form noch nicht befriedigt. Der Verfasser führt dieselbe folgendermaßen durch: Der als Natriumsalz vorliegende Benzoesäurerückstand wird in einem großen Reagensglas im siedenden Kochsalzbad zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten gibt man

---

[1]) Chem. Ztg. **44**, 615 (1920); vergl. auch diese Ztschrft. **62**, 156 (1923). — [2]) Farmaceut. Notisblad Nr. 5 (1927); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2213 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **187**, 344 (1927). — [4]) Biochem. Ztschrft. **221**, 484 (1930). — [5]) Analyst **56**, 299 (1931). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 141 (1928). — [7]) G. W. Monier-Williams, Ministry of Health Reports on Public Health and Medical Subjects Nr. 39, 33 (Jan. 1927). — [8]) Analyst **57**, 224 (1932).

zuerst 0,1 *g* Kaliumnitrat, dann 1 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, erwärmt 20 Minuten im kochenden Wasserbad, kühlt ab und gibt 2 *ccm* Wasser zu. Man versetzt unter fortdauerndem Kühlen vorsichtig mit 10 *ccm* 15%iger Ammoniaklösung und danach mit 2 *ccm* 2%iger Hydroxylamin-Chlorhydratlösung und mischt gut durch. Man erwärmt 5—6 Minuten in einem Wasserbad von 65°, kühlt ab und vergleicht colorimetrisch mit Lösungen von Eisen-Ammonium-Alaun und Kaliumrhodanid in Wasser, deren Färbung bestimmten Benzoesäuremengen im Ausgangsmaterial entspricht (Tabelle im Original). Die Genauigkeit erreicht 0,025 *mg*. Zimtsäure gibt eine braune Färbung, die jedoch erst bei Anwesenheit von 0,5 *mg* sichtbar wird und die sich von der der m-Diaminobenzoesäure deutlich unterscheidet. Phenylessigsäure gibt eine purpurbraune Färbung, die jedoch die gleiche Unempfindlichkeit aufweist und daher den Nachweis z. B. in Mischungen von 0,5 *mg* beider Säuren nicht behindert. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Anwendung des Verfahrens auf Lebensmittel und deren Vorbereitung für die Bestimmung der Benzoesäure ausführlich beschrieben. H. Stettiner.

Salicylsäure neben Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt O. A. Kulskaja[1]) folgendermaßen: 25 *ccm* Salicylsäurelösung werden mit 50 *ccm* einer Lösung von 1,667 *g* Kaliumbromat und 5,939 *g* Kaliumbromid im *l* sowie mit 10 *ccm* konz. Salzsäure durchgeschüttelt. Nach 15 bis 20 Minuten versetzt man mit 10 *ccm* Kaliumjodidlösung (125 *g*/*l*) und titriert nach weiteren 15—20 Minuten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung (Blindversuch!). Sollen auch die Mineralsäuren bestimmt werden, so gibt man an Stelle von 10 *ccm* Kaliumjodidlösung ein Gemisch von 5 *ccm* derselben mit 5 *ccm* Chloroform zu und titriert nach 5 Minuten mit Thiosulfatlösung. In einer zweiten Probe bestimmt man den Gesamtsäuregehalt gegen Methylorange und den Salzsäuregehalt nach Volhard.

Salicylsäure, Salicylaldehyd und Saligenin lassen sich nach einem von R. Berg, W. Grimmer und A. Müller[2]) angegebenen Verfahren trennen. Zunächst schüttelt man aus dem Gemisch, das in ätherischer Lösung vorliegt, mit einer gemessenen Menge 0,5 n-Natriumbicarbonatlösung die Salicylsäure aus. Dabei wird etwas Salicylaldehyd mit extrahiert, der bei der späteren Titration als Indikator dient. Wenn alle Salicylsäure extrahiert ist, muß ein Tropfen des Waschwassers mit einem Tropfen 0,5 n-Natronlauge sofort gelb werden. Die Auszüge werden vereinigt, mit einer gemessenen Menge 0,5 n-Salzsäure bis zur Entfärbung und dann mit 1 *ccm* im Überschuß versetzt. Man titriert mit 0,5 n-Natronlauge zurück, wobei die zur Prüfung zugesetzte Laugenmenge zu berücksichtigen ist.

Der Salicylaldehyd wird in das schwerlösliche Kupferkomplexsalz des Salicylaldoxims übergeführt, das man abfiltriert. Zu diesem Zweck engt man die extrahierte ätherische Lösung ein, versetzt mit etwas ätznatronhaltigem Wasser und destilliert den Äther ab. Die Lösung wird

[1]) Ukrain. chem. Journ. **6**, 1 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1885 (1931). — [2]) Chem. Ztg. **55**, 975 (1931); vergl. auch R. Berg, Chem. Ztg. **43**, 129 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 197 (1921).

neutralisiert; wenn nötig, gibt man zur Klärung etwas Alkohol zu. In einer Stöpselflasche versetzt man mit einer gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung neutralisierten Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat und erwärmt 30—40 Minuten auf 45—50°. Wenn die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt ist, kühlt man ab, säuert im Scheidetrichter an und äthert aus. Salicylaldoxim und Saligenin werden nun aus der ätherischen Lösung 3—4mal mit je 5 *ccm* n-Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge werden neutralisiert. Man gibt 0,3 *g* gegen Phenolphthalein neutral reagierendes Natriumacetat in wenig Wasser und 3 *ccm* 3%ige Kupfersulfatlösung zu. Das hellgrün ausfallende Kupferkomplexsalz $[C_6H_4(OH):NO]_2Cu$ wird abfiltriert.

Das Saligenin wird durch Ausäthern des Filtrats und Verdampfen des Äthers im Vakuum isoliert, getrocknet und gewogen.

H. Stettiner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Über Safranverfälschung veröffentlicht F. Bodinus[1]) eine Mitteilung, in welcher er auf die häufigen und raffinierten Fälschungen[2]) dieses teuren Gewürzes aufmerksam macht und zur Untersuchung desselben auf die Arbeiten von B. Pfyl und W. Scheitz[3]), Else Nockmann[4]) und R. Krźiźan[5]) aufmerksam macht.

Wie wenig vertraut manche Untersucher mit der Sache sind, beweist der Fall, daß eine mit 10% Rohrzucker beschwerte Ware von drei verschiedenen Untersuchern als einwandfrei bezeichnet wurde.

Bodinus gibt nun eine einfache Vorschrift zur Prüfung auf Rohrzucker an, nach welcher man 1,0 *g* heilen Safran in einem 100/110 *ccm*-Kolben mit etwa 75 *ccm* siedend heißem Wasser übergießt und unter öfterem Umschwenken 2 Stunden stehen läßt. Danach füllt man bei 15° C auf und filtriert. In 25 *ccm* des Filtrats bestimmt man direkt nach Allihn den Invertzucker und invertiert weitere 50 *ccm* des Filtrats nach der Zollvorschrift, neutralisiert, füllt auf 100 *ccm* auf, filtriert und bestimmt in 50 *ccm* des Filtrats wieder den Zucker nach Allihn. Reiner Safran enthält etwa 14—16%, während Safranpulver um 19% herum aufweist. Bei der Untersuchung des letzteren muß eine Klärung mit Bleiessig und Natriumphosphat angewendet werden.

Hat eine Beschwerung mit Stärkesirup oder Stärkezucker stattgefunden, oder liegt Verdacht dazu vor, so ist der Safran quantitativ im

[1]) Chem. Ztg. **56**, 741 (1932). — [2]) Siehe hierzu auch z. B. W. Fresenius und L. Grünhut, vergl. diese Ztschrft. **42**, 196 (1903). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **16**, 337 (1909); vergl. diese Ztschrft. **51**, 781 (1912). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **23**, 453 (1912). — [5]) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **20**, 109 u. 121 (1914).

Soxhlet-Apparat mit Wasser zu extrahieren; im Extrakt ist der Zucker zu bestimmen, wobei auf Trockensubstanz berechnet, bei reinem Safran etwa 22—24% reduzierende Substanzen (als Invertzucker berechnet) gefunden werden.

Beträgt die Differenz vor und nach der Inversion mehr als 1,5—2%, so liegt Rohrzucker als Beschwerungsmittel vor. Außerdem wäre noch darauf hinzuweisen, daß in mit Zucker beschwerter Ware fast immer mikroskopisch Stärkekörner oder Lycopodiumsporen (Bärlappsporen) zu finden sind, die ein Zusammenkleben der Ware verhindern sollen.

Eine schnelle und praktische Methode zur Feststellung von Safranfälschungen mittels der Capillaranalyse[1]) gibt H. Schmidt-Hebbel[2]) an, die allerdings nur den Nachweis von fremden Farbstoffen und vegetabilischen Verfälschungen gestattet. Dazu zieht man 5,0 *g* der Probe mit 10 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen 97%igem Alkohol und Wasser aus und macht Capillarbilder 1. von dem unverdünnten Auszug, 2. von dem im Verhältnis 1:10, sowohl mit 97%igem Alkohol, als auch mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser und ebenso mit destilliertem Wasser verdünnten Auszug. Besonders die mit den verdünnten Auszügen hergestellten Capillarbilder zeigen bei Verfälschungen deutliche Unterschiede gegenüber solchen von reinem Safran. Bei echtem Safran tritt stets am oberen Rand eine dünne rote Zone und darüber oft eine gelbe Linie auf, die bei Verfälschungen bräunlich erschien. Allerdings muß man sich, um sicher zu gehen, zuerst Capillarbilder von garantiert echtem Safran herstellen, um stets Vergleiche anstellen zu können. W. Dehio.

Tabak. Nicotinbestimmung im Rauch. Über das Vorkommen von Nicotin im Zigarettenrauch ist eine eingehende Arbeit erschienen, in welcher C. Pyriki[3]) zuerst die zur Ausführung des Rauchprozesses vorgeschlagenen Apparaturen bespricht, von denen er den nach den Angaben von B. Pfyl und Ottilie Schmitt[4]) hergestellten Apparat für Rauchanalysen empfiehlt.

Diesem Apparat ist eine Gebrauchsanweisung beigegeben, in der zur Aufarbeitung der Absorptionsflüssigkeiten auf die Methode von B. Pfyl und Ottilie Schmitt[5]) hingewiesen wird, jedoch wird dabei eine kleine Änderung zur Aufarbeitung dieser Lösungen vorgeschlagen, die darin besteht, daß dieselben erst nach dem zweimaligen Ausschütteln mit Chloroform und dem Verjagen des letzteren neutralisiert werden. Hierbei erhält man nicht mehr, wie früher, eine gelbliche, sondern eine braune Lösung, aus welcher nach Zusatz von Pikrinsäure ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der von dem normalen Nicotindipikrat äußerlich abweicht und bei welchem es sich scheinbar um säurelösliche Zersetzungsprodukte handelt, die aber bei der Bestimmung nicht stören. Wie die

[1]) Siehe Fr. Goppelsröder, vergl. diese Ztschrft. **1**, 378 (1862); **28**, 609 (1889); **29**, 110 (1896); **38**, 291 (1899); **44**, 112 (1905); **45**, 444 (1906); **47**, 501 (1908); **50**, 277 (1911). — [2]) Pharm. Zentralhalle **73**, 657 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 263 (1932). — [4]) Zu beziehen von Dr. Hermann Rohrbeck Nachf. G. m. b. H., Berlin N 65. — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928).

angestellten Versuche zeigten, waren die nach der abgeänderten Methode erhaltenen Pikrat- und Jodeosinzahlen nur wenig höher, als die nach der Originalmethode erhaltenen.

Die Rauchversuche wurden mit 20 verschiedenen Tabakmischungen, deren Gehalte an Nicotin 0,087—2,04% betrugen, durchgeführt, wobei die Werte nach der Methode von Pfyl und Schmitt[1]) bestimmt und auf 3 Stunden bei 50° getrockneten Tabak bezogen wurden. Zu jedem Versuch wurden 10 Zigaretten von möglichst gleichem Gewicht bis auf einen Stummel von 1,5 *cm* verraucht, und zwar bei einer Quecksilbersäule von 40 *ccm* Inhalt und bei 2 Sekunden Zugzeit, wobei der Saugstrom zweimal in der Minute durchgeführt wurde. Die verbliebenen Reste wurden nicht zurückgewogen, vielmehr wurden von neuen Zigaretten die entsprechenden Längen abgeschnitten, gewogen und vom Gesamtgewicht abgerechnet. Da festgestellt werden konnte, daß bei Nicotingehalten der Tabake über 0,8% etwa 4—25 *mg*% Nicotin noch in die zweite Absorptionslösung übergehen, wurde stets der Inhalt beider Absorptionsgefäße aufgearbeitet. Auch ist zu bemerken, daß bei Leerversuchen, die durch Verrauchen von je 10, aus nicotinfreiem Tabak hergestellten Zigaretten ausgeführt wurden, stets geringe Titrationswerte auftraten, die, aus der Jodeosinzahl berechnet, einem Nicotingehalt bis zu 3—4 *mg*% auf je 10 Zigaretten entsprachen.

Im ganzen wurde durch die Versuche festgestellt, daß bei Tabaken mit einem Gehalt an Nicotin bis zu 0,2% der Rauch faktisch nicotinfrei ist und daß bei 0,3% Nicotin im Tabak nur geringe Mengen im Rauch nachzuweisen sind. Bei einem Gehalt von 0,5% Nicotin beginnt der Nicotingehalt des Rauches stark zu steigen. Der höchste Prozentsatz (22% des Tabaknicotins) geht bei einem Nicotingehalt von 0,951% in den Rauch über. Bei einem Gehalt von 1,4% im Tabak geht kein höherer Prozentsatz des Nicotins in den Rauch über, als bei einem Gehalt von 1,2%, und zwar beträgt der Prozentsatz des übergehenden Nicotins dabei 19,3, bezw. 20—21% des Tabaknicotins. Da als nicotinarm bezeichnete Zigaretten häufig Nicotingehalte von 0,90—0,98% aufweisen, so ergibt sich aus den erhaltenen Werten, daß gerade diese Sorten die höchsten Prozentsätze des Tabaknicotins in den Rauch abgeben. Auch die Behauptung, daß das meiste Nicotin sich im Stummel anreichert, widerlegt Pyriki, da er bei seinen Untersuchungen von zwei verschiedenen Marken nur eine Anreicherung von 11,1 und 13,3% im Stummel feststellen konnte.

Pyriki hat sich ferner auch mit der Entnicotinisierung des Tabakrauches durch Absorptions- und andere Mittel beschäftigt, doch konnte er dabei keine besondere Wirkung solcher Mittel konstatieren. So konnte er, wie das auch andere Untersucher bestätigen, bei dem Mittel „Bonicot" (einer verdünnten Lösung von Ferroammoniumsulfat, etwas Weinsäure und Äthylalkohol) keine nennenswerte Abnahme des Nicotingehaltes im Rauch finden, denn eine gleiche, mitunter sogar eine etwas höhere Abnahme ließ sich auch durch Einspritzen der entsprechenden Menge reinen Wassers in die Zigarette erreichen.

[1]) a. a. O.

Was nun die Form anbelangt, in welcher das Nicotin im Rauch in den Mund des Rauchers gelangt, so kommt Pyriki an der Hand seiner Versuche zu dem Schluß, daß das Nicotin im Hauptrauchstrom größtenteils an die sauren Zersetzungsprodukte des Tabaks gebunden ist und nur ein kleiner Teil desselben im Rauch in freier Form auftritt, da die Reaktion des Tabaks schon von vornherein meist sauer ist, während es bei einem alkalisch reagierendem Tabak vorwiegend in freier Form in den Rauch übergeht.

Zuletzt weist Pyriki auf die Arbeit von L. Barta und E. Toole[1]) hin, sowie auf die in derselben erwähnte Behauptung von A. W. Koperina[2]), daß bei der Methode von Pfyl und Schmitt (s. o.) außer dem Nicotin in den Absorptionswässern auch andere Basen gefällt werden, und führt an einigen Versuchen aus, daß diese angeblichen Mängel der Methode nicht zutreffen.

Auch A. Heiduschka und E. Post[3]) haben zur Nicotinbestimmung im Tabakrauch den erwähnten Apparat nach Pfyl und Schmitt benutzt und für denselben einen besonderen Glashahn konstruiert, der die Abflußzeit des Quecksilbers auf ein Viertel herabsetzt und es gleichzeitig ermöglicht, 4 Zigaretten nebeneinander zu verrauchen, da die Ansatzrohre derselben sich seitlich am Hahn befinden, sodaß man nach jedem Zug denselben nur um 90° zu drehen braucht, um so nacheinander die Zigarettenrohre mit den Absorptionsflaschen in Verbindung zu bringen. Heiduschka und Post erhielten nach der mikrotitrimetrischen Methode von L. Barta und E. Toole[1]) beim Verrauchen in der von denselben vorgeschlagenen Apparatur keine vergleichbaren Werte. Sie verrauchten 8—12 Zigaretten im Apparat von Pfyl, dem sie 2 Schottsche Absorptionsflaschen (Modell 83 G_1) mit je 30 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und 30 *ccm* Chloroform vorgelegt hatten. Den Inhalt der ersten Absorptionsflasche gaben sie unter Nachspülen des Hahnes mit 20 *ccm* Chloroform und 20 *ccm* Wasser sowie den Inhalt der zweiten ohne Nachspülen in einen 200 *ccm*-Rundkolben, destillierten das Chloroform ab, dampften den Rückstand auf 45—50 *ccm* ein und alkalisierten denselben nach Sättigung mit Chlornatrium durch Zugabe einiger *ccm* Natronlauge. Darauf folgte die Wasserdampfdestillation in vorgelegte 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, Neutralisieren des Destillates und die Fällung des Nicotins als Dipikrat mit 50 *ccm* 0,05 m-Pikrinsäurelösung, sowie die weitere Behandlung nach Pfyl und Schmitt. Ebenso einwandfreie Resultate wurden erhalten, wenn der Inhalt des Destillationskolbens nach dem Eindampfen in einen Meßkolben von 60 *ccm* übergeführt wurde und nach dem Auffüllen 10 *ccm* der Lösung mit Chlornatrium gesättigt wurden; in ihnen wurde die Bestimmung nach Barta und Toole im Apparat nach J. K. Parnass und R. Wagner[4]) zu Ende geführt.

Ebenfalls mit der Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch haben

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 310 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 142 (1932). — [3]) Pharm. Zentralhalle **73**, 529 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926).

sich E. Waser und Marta Stähli[1]) beschäftigt. Zuerst haben sie Nicotinbestimmungen im Tabak selbst nach den Methoden von B. Pfyl und Ottilie Schmitt (s. o.) sowie nach H. Baggesgaard-Rasmussen[2]) ausgeführt, wobei sie die erstere Methode in einem Punkte abänderten, da sie die Beobachtung machten, daß, wenn das Destillat des magnesiaalkalischen Tabakbreies mit Kieselwolframsäure keine Opalescenz mehr gab, doch wieder, nach stärkerer Alkalisierung des Breies erneut Trübungen mit Kieselwolframsäure im Destillat auftraten. Es ist daher zur völligen Austreibung des Nicotins bei Anwendung von Magnesia eine unverhältnismäßig große Menge Wasserdampf notwendig. Um geringere Mengen Destillat zu erhalten, wurden Vergleichsversuche unter Zugabe von 3 *g* Magnesiumoxyd, 10. bezw. 20 *g* Kaliumcarbonat und 0,3, bezw. 3 *g* Natriumhydroxyd angestellt, wobei die erhaltenen Destillatmengen 500 und 300 *ccm* betrugen. Dabei erwies sich sowohl Kaliumcarbonat als auch Natriumhydroxyd zur Alkalisierung als geeigneter wie Magnesiumoxyd, da bei Anwendung der ersteren in 300 *ccm* Destillat mehr Nicotin gefunden wurde als bei der Alkalisierung mit Magnesiumoxyd und 500 *ccm* Destillat. Die mit den erstgenannten Alkalisierungsmitteln erhaltenen Pikratfällungen bewiesen die völlige Reinheit des erhaltenen Nicotindipikrats durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt desselben im Vergleich mit absolut reinem Nicotindipikrat.

Bei Anwendung der Methode nach Rasmussen wird derart vorgegangen, daß 10,0 *g* gut gemischter und, wenn nötig, gemahlener Tabak in einem 500 *ccm*-Stehkolben mit 150 *ccm* Wasser gut durchfeuchtet und in diesem Brei 50,0 *g* Chlornatrium gelöst werden. Darauf setzt man eine Lösung von 10,0 *g* wasserfreiem Kaliumcarbonat in höchstens 50 *ccm* Wasser zu und leitet die Wasserdampfdestillation ein, die etwa 1 Stunde dauern soll und während welcher man den Destillationskolben so stark erhitzt, daß die Menge der Flüssigkeit in demselben nicht zunimmt. Man destilliert mit absteigendem Kühler und Siedeaufsatz in einen 3—500 *ccm*-Meßkolben, der mit 2—3 *ccm* konz. Salzsäure beschickt ist, und zwar destilliert man bis nahe zur Marke. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, pipettiert nach gutem Durchmischen 100 *ccm* in ein Becherglas ab und gibt 10 *ccm* 12%iger Kieselwolframsäurelösung hinzu. Nach dem Stehen über Nacht saugt man den Niederschlag auf einem im Wägeglas gewogenen Asbest-Goochtiegel ab, wäscht ihn 6—10mal mit 1%iger Salzsäure und trocknet ihn 1 Stunde bei 120°. Darauf läßt man den Tiegel im Wägeglas im Exsiccator über Chlorcalcium 20 Minuten abkühlen und wägt ihn sodann.

Sein Gewicht, multipliziert mit 0,1020.50.30 (bezw. 50), ergibt den Nicotingehalt von 100,0 *g* Tabak. Um den Nicotingehalt auf getrockneten Tabak berechnen zu können, führt man gleichzeitig eine Wasserbestimmung aus, indem man 5,0 *g* des gut gemischten Tabaks 3 Stunden bei 50° trocknet und, nach dem Erkalten im Chlorcalcium-Exsiccator, wägt.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 470 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **55**, 81 (1916).

Der Nicotingehalt ist stets auf so getrockneten Tabak zu berechnen. Sollte ein höherer Nicotingehalt als 1,8% anzunehmen sein, so nimmt man 5,0 *g* Tabak in Arbeit[1]).

Beim Vergleich beider Methoden an 11 verschiedenen Tabaken wurden gut übereinstimmende Werte gefunden.

Die Rauchversuche wurden in dem obengenannten Apparat nach Pfyl und Schmitt ausgeführt, dabei wurden je 10 Zigaretten in derselben Weise verraucht, wie auch Pyriki (a. a. O.) seine Rauchversuche angestellt hat. Zur Aufarbeitung der Absorptionsflüssigkeiten bedienten sich aber Waser und Stähli auf Grund der von ihnen und von A. Wenusch[2]) gemachten Beobachtung, daß sich nämlich ohne Destillation, auch nach zweimaligem Ausschütteln mit Chloroform, das Nicotindipikrat schlecht absetzt und durch seine Färbung die Erkennung des Umschlagpunktes bei der Titration erschwert, einer etwas abgeänderten Arbeitsweise, die ein zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform vermeidet. Sie führten den Inhalt der Absorptionsflasche in einen Scheidetrichter über und spülten die Flasche nebst Mundstück durch Ansaugen von 20 *ccm* Chloroform und 20 *ccm* Wasser nach. Nach dem Durchschütteln und erfolgter Trennung der Schichten wurde das Chloroform abgelassen, die wässrige Lösung in den Destillationskolben filtriert und dort mit 30—40 *g* Chlornatrium gesättigt; dann wurde kurz vor der Wasserdampfdestillation die Schwefelsäure mit 0,1 n-Lauge neutralisiert. Nach Zugabe einer Lösung von 10 *g* Kaliumcarbonat in soviel Wasser, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 120—130 *ccm* betrug, wurde mit Wasserdampf so lange destilliert bis das Destillat mit Kieselwolframsäure keine Opalescenz mehr zeigte, welcher Punkt bei allen Versuchen schon nach dem Überdestillieren von 100 *ccm* Destillat erreicht war. In diesem Destillat wurde das Nicotin entweder nach Pfyl und Schmitt oder nach Rasmussen in der oben angegebenen Weise bestimmt, doch sind in der Arbeit leider die dabei erhaltenen Werte nicht angegeben.

Die Rauchversuche mit Zigaretten, die mit Bonicotflüssigkeit und mit Wasser angefeuchtet worden waren, bestätigen die bei diesen Versuchen von Pyriki erhaltenen Resultate; ebenso erwiesen sich auch die Nicotinentziehungsmittel und die als solche angepriesenen Präparate „Nicoton" und „Supernic" als wirkungslos.

Anders verhielt es sich bei Adsorptionsversuchen, die Waser und Stähli bei wässrigen Nicotinlösungen mit aktiver Kohle und Silicagel zu dem Zweck anstellten, um festzustellen, ob diese Substanzen geeignet wären, die Abwässer der Entnicotisierungsanstalten vom Nicotin zu befreien. Die Versuche, die mit wechselnden Mengen der Adsorptionsmittel sowie mit wieder regenerierten Präparaten durchgeführt wurden, zeigten, daß die Adsorption bei Anwendung genügender Mengen der Adsorptionsmittel praktisch vollständig verläuft; es ist nur zweifelhaft, ob die dazu erforderlichen doch recht erheblichen Mengen technisch angewendet werden können.

[1]) Die obige Ausführungsweise der Methode von H. Baggesgaard-Rasmussen wird in das Schweizerische Lebensmittelbuch aufgenommen werden. — [2]) Fachliche Mitteilungen der Österr. Tabakregie Heft 1, S. 7 (1931).

Die Wirkung von Adsorptionsmitteln auf den Tabakrauch haben A. Schaarschmidt, H. Hofmeier und P. Nowak[1]) nachgeprüft, wobei sie die Bestimmungen nach den Angaben von K. B. Lehmann[2]) ausführten.

Aus den von ihnen erhaltenen Resultaten erweist sich, daß Zigarren- und Zigarettenspitzen mit derartigen Adsorptionsmitteln (Kohle und Silicagel) keinen praktischen Wert haben, da sie sehr bald unwirksam werden und die Gefahr besteht, daß derartige gebrauchte Spitzen bei zu schnellem Rauchen auch das in ihnen aufgespeicherte Nicotin abgeben. Anders wäre es, wenn das Adsorptionsmittel in das Mundstück der Zigarre oder Zigarette selbst verlegt würde, da man seine Menge dann auch entsprechend dem Nicotingehalt des Tabaks ändern könnte und außerdem die Gewähr hätte, daß es nur einmal zur Anwendung käme.

In ihren Arbeiten über Tabakchemie haben N. J. Gawrilow und A. W. Koperina[3]) ebenfalls neue Untersuchungen des Tabakrauches ausgeführt. Zu diesem Zweck haben sie einen eigenen Apparat zusammengestellt, in welchem sie den Gesamtrauch des verbrannten Tabaks auffangen, da ihnen die früher[4]) angewendete Apparatur ungenügend erschien und je nach der Art des Verrauchens zu schwankende Werte gab. Die jetzt benutzte Apparatur besteht aus einer Retorte aus Pyrex- (oder Quarz-)Glas von länglicher Form und 180—200 *ccm* Inhalt. Durch den den Tubus der Retorte verschließenden Korkstopfen wird ein an einem Ende spitz ausgezogenes Glasrohr geführt, dessen spitzes Ende einerseits fast bis zum Boden der Retorte reicht und welches andererseits mit einer Waschflasche, an welche ein Rheometer zur Messung des Luftstromes angeschlossen wird, verbunden ist. Die Retorte wird mit dem Absorptionsapparat verbunden, der aus drei Vorlagen mit 0,1 n-Schwefelsäure und darin eingetauchten Glasfiltern besteht. Der Absorptionsapparat steht seinerseits wiederum mit der Luftpumpe in Verbindung.

Man gibt 20 *g* des zu prüfenden Tabaks in die Retorte und setzt die Luftpumpe in Gang; sobald der Luftstrom gleichmäßig geworden ist, erhitzt man vorsichtig den in der Retorte befindlichen Tabak mit freier Flamme, bis derselbe an dem spitz ausgezogenen Rohrende zu glimmen beginnt. Dann löscht man die Flamme und läßt den Tabak nur mit Hilfe der durchgesaugten Luft allmählich verglimmen, bis er vollständig zu Asche verbrannt ist, was durch zeitweiliges Schütteln der Retorte erreicht wird. Um die dabei an den Wandungen der Retorte hängengebliebenen Tabakreste zu verbrennen, wartet man, bis der Rauch in der Retorte nachgelassen hat, der Tabak aber noch deutlich glimmt, hebt den Korkstopfen mit dem Rohr (ohne Unterbrechung des Luftstromes) vorsichtig in die Höhe und stößt die Fasern mit dem Rohrende in den glimmenden Tabak. Ein Verlust an Rauch ist dabei nicht zu befürchten, da derselbe durch den Luftstrom in den Absorptionsapparat

[1]) Chem. Ztg. **56**, 911 (1932). — [2]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 680 (1921). — [3]) Biochem. Ztschrft. **231**, 25 (1931). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 142 (1932).

gesaugt wird. Wenn aller Tabak verbrannt ist, worauf ganz besonders genau zu achten ist, saugt man noch bis zur völligen Abkühlung der Retorte Luft durch den Apparat und gibt dann die Absorptionsschwefelsäure, die im ersten Gefäß 150 *ccm* und in dem zweiten und dritten je 75 *ccm* beträgt, nebst den Waschwässern in einen Meßkolben von 500 *ccm* und bringt sie auf Volumen.

In dieser Lösung bestimmten Gawrilow und Koperina den Gesamtstickstoff nach Kjeldahl, wobei vorher eine Reduktion mit Zinkstaub ausgeführt wurde, den Ammoniakstickstoff nach A. Longi[1]) und den Nicotinstickstoff durch Fällung mit Pikrinsäure nach erfolgter Wasserdampfdestillation.

Sowohl bei der Verbrennung in der Retorte, als auch beim Verrauchen von einzelnen Zigaretten fanden die Verfasser 60% des Nicotinstickstoffs des Tabaks im Rauch wieder, während die Zusammensetzung des Rauches selbst deutliche Unterschiede zeigte; der Ammoniakstickstoff war beim Verbrennen in der Retorte bedeutend höher, als beim Verrauchen einzelner Zigaretten.

Auch der Einfluß der Feuchtigkeit sowie der Geschwindigkeit des Luftstromes auf die Zusammensetzung des Rauches wurde untersucht. Auch hier konnte nachgewiesen werden, daß mit zunehmender Feuchtigkeit des Tabaks der Nicotingehalt des Rauches zurückgeht, während die Werte für Gesamt- und Ammoniakstickstoff steigen; die Geschwindigkeit des Luftstromes hat dagegen (bei Änderungen zwischen 0,8 und 1,2 Liter in der Minute) keinen so großen Einfluß auf den Gesamt- und Nicotinstickstoff, dagegen steigt der Ammoniakstickstoff bei verlangsamtem Luftstrom um 10—11%.

Außerdem wurden noch Versuche mit geringeren Tabakqualitäten, sowie mit mit Glucose imprägniertem Tabak vorgenommen, um den Einfluß der Kohlenhydrate auf die Zusammensetzung des Rauches kennenzulernen. Diese Versuche zeigten, daß, je schlechter die Qualität ist, um so mehr Stickstoff und Nicotin des Tabaks in den Rauch übergeht, wobei jedoch keine Proportionalität zwischen der Zunahme des Gesamtstickstoffs und des Nicotingehaltes besteht, während bei den mit Glucose imprägnierten Tabaken eine proportionale Abnahme der absoluten Nicotinmenge und des Gesamtstickstoffs festgestellt wurde. Damit wurde die Annahme bestätigt, daß das Verbrennen von Stickstoffverbindungen durch die Anwesenheit von Kohlenhydraten begünstigt wird.

Zur Klärung der Frage, ob die Nicotinabnahme bei der Fermentation des Tabaks, die 7—60% beträgt, auf der Wirkung von Bakterien oder Enzymen beruht, haben J. Bodnár und L. Barta[2]) Untersuchungen angestellt, da eine Verflüchtigung des Nicotins während der Fermentation durch die saure Reaktion des Tabaks ausgeschlossen erscheint und außerdem in den Fermentationsräumen noch nie Nicotinvergiftungen beobachtet worden sind.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **27**, 516 (1888). — [2]) Biochem. Ztschrft. **233**, 311 (1931).

Nach den Untersuchungen von A. Fodor und A. Reifenberg[1]) wird das Nicotin durch Enzyme (Oxydase) zersetzt, während A. Faitelowitz[2]) den Nicotinverlust auf eine bakterielle Tätigkeit zurückführt, welche Ansicht auch H. Rundshagen[3]) vertritt.

Bodnár und Barta benutzten zu ihren Versuchen verschiedene Tabaksorten mit wechselnden Nicotingehalten, von denen sie 2, bezw. 5 *g* mit 10, bezw. 25 *ccm* Wasser auszogen; nach verschieden langem Stehen bestimmten sie in den Autolysaten die Nicotingehalte in den nach der Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillaten sowohl nach der Methode von B. Pfyl und Ottilie Schmitt als auch durch Fällung mit Silicowolframsäure. Dabei konnte beispielsweise in den ohne Antiseptika 9 Tage lang autolysierten Tabaken keine Abnahme des Nicotins, jedoch ein bedeutendes Ansteigen des Ammoniakgehaltes gefunden werden.

Zum Beweis, daß keine bakterielle Zersetzung, sondern durch Fäulnisbakterien nur eine Verflüchtigung des Nicotins stattfindet, wurde eine 4 Tage lang aufbewahrte Tabaksuspension in einen Kolben übergeführt, der mit einer Waschflasche verbunden war, in welcher sich verdünnte Salzsäure befand. Dann wurde bis zum Eintrocknen der Tabaksuspension Luft durch den Apparat gesaugt und der Nicotingehalt der verdünnten Salzsäure und der eingetrockneten Suspension bestimmt, welche Werte zusammen den ursprünglichen Nicotingehalt ergaben. Da das Durchsaugen der Luft 5 Tage in Anspruch nahm und die Tabaksuspension vorher schon 4 Tage gestanden hatte, so ist wohl damit erwiesen, daß die Nicotinabnahme bei der durch die Fäulnisbakterien alkalisch werdenden Suspension nur auf einer Verflüchtigung des Nicotins beruht. Auch bei der Autolyse von mit 1%iger Glucoselösung autolysierten Tabaken wurde keine Nicotinabnahme festgestellt.

Damit dürfte wohl erwiesen sein, daß die fäulniserregenden Bakterien nicht zersetzend auf das Nicotin einwirken und eine etwaige Nicotinzersetzung in faulendem Tabak keinerlei Bedeutung für den Mechanismus des Nicotinschwunds bei der Fermentation besitzt.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Nicotins sind von V. L. Nagy[4]) ausgeführt worden. Nagy löste dazu genau abgewogene Mengen Nicotin in einem bestimmten Volumen wasserfreiem Äther, Petroläther, Äther + Petroläther und 96%igem Alkohol und gab von diesen Lösungen je 10 *ccm* in Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* und je 100 *ccm* in solche von 500 *ccm* Inhalt. Alle Lösungen wurden dann auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt und bis auf 1—1,5, bezw. 2—3 *ccm* verdunstet. In den verbliebenen Rückständen wurde dann das Nicotin entweder durch Titration mit Salzsäure gegen Methylrot oder gravimetrisch durch Fällung mit Silicowolframsäure bestimmt. In den Lösungen mit Äther, Petroläther und Äther + Petroläther zu 10 *ccm* traten keine Verluste ein, dasselbe war auch bei der ätherischen Lösung

[1]) Biochem. Journ. **19**, 830 (1925); Ztschrft. f. physiol. Chem. **162**, 1 (1926). — [2]) Biochem. Journ. **21**, 262 (1927); Biochem. Ztschrft. **224**, 459 (1930). — [3]) Chem. Ztg. **53**, 717 (1929). — [4]) Biochem. Ztschrft. **239**, 324 (1931).

zu 100 *ccm* der Fall; während bei Äther + Petroläther zu 100 *ccm* der Verlust 0,53% betrug, stieg er bei reinem Petroläther schon auf 1,87% und bei Alkohol auf 28,25%. Wurden die Lösungen bis fast zur Trockne verdampft, so stieg der Nicotinverlust beträchtlich und beim Verdampfen im Becherglas verflüchtigte sich das Nicotin auch aus Äther und aus Äther + Petroläther schon merklich und bei allen Lösungen beträchtlich mehr als beim Verdampfen im Erlenmeyerkolben. Aus Lösungen mit höherem Siedepunkt können daher nur kleinere Mengen (10 *ccm*), aus Lösungen mit niedrigem Siedepunkt schon größere Mengen (100 *ccm*) ohne nennenswerte Nicotinverluste abdestilliert werden, denn die Versuche wurden alle bei den Siedetemperaturen der Lösungsmittel ausgeführt.

Bei Versuchen mit reinem Nicotin bei Zimmertemperatur zeigte sich schon nach 5 Minuten ein bestimmbarer Verlust (0,6 *mg*).

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Forst. W. Dehio.

Mineralöle. Die Arbeiten von E. Vellinger und Mitarbeitern[1]) über die Grenzflächenspannung zwischen den Mineralölen und den wäßrigen Elektrolytlösungen, über die Grenzflächenspannung der mit Aktiverde behandelten Mineralöle[2]) und über die Oberflächenaktivität der Mineralöle[3]) sind ein Versuch, verschiedene Eigenschaften der Mineralöle, wie Alterung und Raffinationsgrad, mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden zu bestimmen. Die Arbeiten gehen auf das grundlegende Phänomen zurück, daß z. B. Fettsäuren sich auf einer Wasserfläche in monomolekularer Schicht ausbreiten, d. h., daß eine gewisse Affinität zwischen den Wasser- und den Fettsäuremolekülen besteht. Praktisch wird dadurch eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers bedingt. Tritt an Stelle der Fettsäure ein Mineralöl, das ebenfalls solche oberflächenaktive Substanzen enthält, so liegt statt der Oberfläche eine Grenzfläche vor und man spricht von der Grenzflächenspannung. Verwendet man statt des Wassers Elektrolytlösungen von bestimmtem p_H-Wert, so kann man den Bereich der Betrachtungen beträchtlich erweitern. — Die Grenzflächenspannung ist um so geringer, je höher der Gehalt an aktiven Substanzen im Öl ist. Raffination verringert aber den Gehalt an denselben, Alterung erhöht ihn, während die Emulgierbarkeit z. B. mit steigendem Gehalt an denselben ebenfalls steigt. Die Grenzflächenspannung ist daher ein direktes Maß für den Raffinationsgrad, den Alterungszustand und die Alterungsfähigkeit usw. eines Öls, darüber hinaus natürlich auch für seine Verwendbarkeit für die verschiedensten Zwecke.

[1]) H. Weiss und E. Vellinger, Extrait du Compte-Rendu du Congrès du Graissage, Straßburg 1931. — [2]) E. Vellinger und G. Radulesco, a. a. O. — [3]) E. Vellinger, a. a. O.

Die Verfasser messen diese Spannung mit dem Tensiometer Lecomte de Nouy. Dieser Apparat ist eine Torsionswaage, bei der an Stelle der Waagschale ein Platinring getreten ist. Zur Messung wird dieser Ring in die zu messende Flüssigkeit getaucht und die Torsion eines Fadens bestimmt, die nötig ist, um die Grenzflächenspannung gerade auszubalancieren. Diese Torsion wird auf einer Skala mittels eines einen Nonius tragenden Zeigers abgelesen. Der Torsionswinkel ist über dem ganzen Bereich der in Dyn eingeteilten Skala proportional dem Moment. Dann senkt man bei arretiertem Hebel die die Flüssigkeit tragende Schale, bis der durch den Ring herausgehobene Film abreißt und notiert die Zeit, die dazu nötig ist.

Es kommt bei diesen Messungen vor allem auf reine Grenzflächen an, da sonst Fehler von 10—20% auftreten können. Um sie zu vermeiden, wird das die Flüssigkeit aufnehmende Gefäß bis zum Rand mit Wasser oder der wäßrigen Lösung, die selbst vollkommen fettfrei hergestellt ist, gefüllt. Nach einigem Stehen schüttet man rasch die Hälfte des Inhalts aus. Dadurch wird der größte Teil der Verunreinigungen beseitigt. Man vergewissert sich von der Reinheit des Öls durch Messung der Oberflächenspannung. Wenn diese unter 73 Dyn liegt, setzt man die Reinigung fort, indem man noch auf der Oberfläche befindliche Verunreinigungen mit dem vorher ausgeglühten Platinring entfernt. Ist die Reinigung vollkommen, so taucht man den Platinring in die Lösung ein und gießt das Öl darauf. Die Ölschicht muß mindestens 1 *cm* hoch sein, wenn das durch den Ring hochgehobene Häutchen nicht mit der freien Oberfläche des Öls in Berührung kommen soll, wodurch Fehler entstehen würden. Dann mißt man auf die oben geschilderte Weise.

Nach dieser Messung bringt man den Platinring in die wäßrige Lösung zurück und macht nach einigen Minuten eine zweite und so fort. Man erhält so die Abhängigkeit der gemessenen Werte von der Zeit. Daraus ergibt sich, daß es in der Mehrzahl der Fälle gut ist, nach 30 Sek. zu messen, weil oft eine starke zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung beobachtet werden kann.

Trägt man die Werte der so gemessenen Grenzflächenspannung eines Öls als Funktion des p_H-Wertes der Elektrolytlösungen auf, so erhält man charakteristische Kurven. Man unterscheidet zwei Arten: Die einen sind im wesentlichen parallel der p_H-Achse, mit schwachen Krümmungen; die anderen neigen sich bei starken Elektrolyten ($p_H = 7 - 12$) schnell der p_H-Achse zu. Die Kurven der ersten Art zeigen gewöhnlich zwei Maxima, eins bei p_H 5—7 und ein schwächeres bei p_H 10—12. Das letztere fehlt meist bei Ölen, deren Grenzflächenspannung gering ist. Die Kurven der zweiten Art zeigen nur das erste Maximum. Von p_H 7 an neigen sie sich rasch der p_H-Achse zu, die sie bei p_H 10—11 schneiden. Dasselbe Verhalten zeigen sie für p_H-Werte unter 5. — Von den Destillationsprodukten des Petroleums z. B. gehören die leichteren Fraktionen in Klasse I, die schwereren in I und II. Rohöle gehören immer in Klasse II. Die Reihenfolge ist: Normalbenzin, Petroläther, Autobenzin, Leuchtöl, Autoöl, Turbinenöl, Gasöl und Rohpetroleum.

Der Raffinationsgrad drückt sich ebenfalls in den Kurven aus. Die Grenzflächenspannung ist um so größer, je mehr das Öl raffiniert ist. Vollkommen raffinierte Öle zeigen die höchsten Grenzflächenspannungen. — Hierher gehört die Untersuchung des Verfassers über die Einwirkung von absorbierenden Erden auf die Rohöle und gebrauchten Öle. Die sich hier ergebenden Kurven haben denselben Verlauf. Man kann daraus sogar die zur Reinigung eines Öls von aktiven Substanzen nötige Menge Aktiverde ersehen. Von einer bestimmten Menge ab erhöht sich die Grenzflächenspannung nicht mehr.

Auch der Alterungsgrad kann damit verfolgt werden. Die Tensionskurven des gebrauchten Öls sind gegenüber denen des frischen Öls mit steigendem Alter immer mehr der p_H-Achse zugeneigt. Dieses Verhalten zeigt sich in noch stärkerem Maß bei der künstlichen Alterung. Trägt man für einen bestimmten p_H-Wert die Grenzflächenspannung als Funktion der Erhitzungsdauer auf, so erhält man eine Kurve, die anfangs steil abfällt, um schließlich in einer Geraden zu verlaufen. Es zeigt sich, daß das erste Erscheinen eines asphaltischen Niederschlags sich mit dem Beginn des geraden Teils der Kurve deckt. Die Grenzflächenspannung fällt also bis zum ersten Auftreten von Asphalt. Daraus ergibt sich, daß die Methode sehr geringe Alterungen festzustellen gestattet.

Ebenso ist die Stabilität der Emulsionen eines Öls in einer anderen Flüssigkeit um so größer, je kleiner die Grenzflächenspannung ist.

Mißt man also die Größe der Grenzflächenspannung eines Öls für verschiedene p_H-Werte und zeichnet die entsprechende Kurve, so erlaubt deren Verlauf direkt weitgehende Aussagen über den Zustand des Öls.

Das Gleiche kann man erreichen, wenn man statt der Grenzflächenspannung, die ja der Oberflächenspannung des Wassers oder der wäßrigen Lösung in diesem Fall entspricht, den Abfall der Oberflächenspannung mißt, indem man sie mit demselben Apparat vor und nach Zugabe des Öls bestimmt und den zweiten Wert vom ersten abzieht. Die Phänomene wiederholen sich sonst ganz und gar. Der Abfall ist um so größer, je mehr oberflächenaktive Substanzen die Öle enthalten. Damit ist die Beziehung zu all den oben erwähnten Zuständen gegeben.

Nimmt man als Anfangswert der Grenzflächenspannung denjenigen, den ein vollkommen raffiniertes Öl ergibt, und bestimmt den Abfall, den dieselbe durch aktive Substanzen erleidet, so zeigt sich, daß dieser Wert gleich dem für den Abfall der Oberflächenspannung erhaltenen ist, sofern keine Säuren im Öl vorhanden sind. In diesem Fall tritt besonders für die hohen p_H-Werte eine Abweichung auf, für die sich aber keine genügenden Erklärungen geben lassen, da die Säuren nicht allein den Verlauf bestimmen und die Phänomene sich überlagern.

Über die Änderung der spektralen Eigenschaften, welche die Alterung der Mineralöle begleiten, berichtet ebenfalls E. Vellinger[1]). Diese Arbeit ist der Versuch, die in dem obigen

[1]) Extrait du Compte-Rendu du Congrès du Graissage, Straßburg 1931.

Bericht behandelten Änderungen und Eigenschaften der Mineralöle mit Hilfe spektrographischer Methoden zu verfolgen.

In einer früheren Arbeit hatte der Verfasser festgestellt, daß man eine Gerade erhält, wenn man den Logarithmus des Verhältnisses von auffallender zu durchgehender Lichtintensität (Beersches Gesetz) als Funktion der Erhitzungsdauer (künstliche Alterung) aufträgt. Da die Absorptionskonstante sicher nicht nur durch die Änderung eines Bestandteils des Öls hervorgerufen wird, folgerte er daraus, daß die Änderung dieser verschiedenen Moleküle sich mit einer Geschwindigkeit vollziehen muß, die der Erhitzungsdauer proportional ist. Ferner, daß, wenn ein einzelnes Molekül eine fortschreitende Umwandlung in Abhängigkeit von der Zeit erleidet, die Änderung der Absorptionskonstante linear verlaufen muß.

Der Verfasser bestimmte daraufhin die Absorptionskonstante einiger asphaltischer Niederschläge, wie sie beim Erhitzen von Mineralölen entstehen. Letzteres geschah in einem Weiss-Salomon-Thermostaten. Der Verfasser unterscheidet drei Arten von Niederschlägen: 1. Den plötzlichen Niederschlag, der nach 24 Stunden entsteht und im kalten Öl unlöslich ist, 2. den Niederschlag, der im Öl löslich, aber durch Normalbenzin fällbar ist, und schließlich 3. den Rückstand, der im Gemisch Öl-Normalbenzin löslich ist. Die einzelnen Niederschläge wurden nach 24 Stunden filtriert, mit Normalbenzin gewaschen und durch Verdunsten der letzten Anteile desselben getrocknet. Sie wurden in Chloroform gelöst; diese Lösungen wurden im Spektrophotometer von König-Martens gemessen.

Es wurden die Konstanten der Niederschläge aus 30 Ölproben gemessen. Die Konstanten schwankten sehr. Es wurden Werte zwischen 1905 und 6700 gemessen. Der Niederschlag 1 hat immer eine größere Konstante als 2. Die paraffinischen Öle geben kleine Konstanten, die Asphaltöle von Texas sehr hohe. Die Raffination hat einen sehr großen Einfluß auf die K-Werte. Der aus einem Rohöl abgeschiedene Niederschlag ergab den K-Wert 5750, der aus dem raffinierten Produkt den K-Wert 2100. Dieser Einfluß der Raffination besteht für alle Öle mit Naphthen- und Asphaltbasis. Es war nicht möglich, die Beziehung zwischen der Niederschlagsmenge und der Absorptionskonstante festzustellen. Doch war in der Mehrzahl der Fälle der Niederschlag um so größer, je größer K war (bei gleicher Erhitzungsdauer). Die Ergebnisse zeigen, daß die Natur der Alterungsprodukte sehr verschieden ist. Die Zusammensetzung des Niederschlags scheint vor allem vom Ursprung des Öls sowie von seinem Raffinationsgrad abzuhängen.

Ferner berichtet E. Vellinger[1]) über die potentiometrische Titration der Acidität der Mineralöle mit der Antimonelektrode. Das Potential der letzteren ist in wäßriger Lösung eine lineare Funktion des p_H-Wertes derselben: $p_H = aE - b$. a und b sind Konstanten. a kann sich von einer zur andern Elektrode ändern und schwankt zwischen 0,0175 und 0,0185. Die Konstante b ist ungefähr gleich 0,10.

[1]) Extrait du Compte-Rendu du Congrès du Graissage, Straßburg 1931.

Diese Beziehung gilt aber nur bis $p_H = 10{,}5$. Von hier ab liegen die Punkte auf einer neuen Geraden. — In einer verdünnten Säure ist das Potential der Antimonelektrode abhängig von der Natur und Konzentration der Säure. Für dieselbe Konzentration haben die Mineralsäuren ein geringeres Potential als die organischen Säuren. Eine Erhöhung der Konzentration verkleinert das Potential und kann seine Richtung umkehren. Von stark alkalischen Lösungen wird die Elektrode angegriffen.

Um sie im organischen Medium zu benutzen, löst man in demselben eine gewisse Menge Lithiumchlorid. — Bestimmt man die Neutralisationskurven von Lösungen der gewöhnlichen Säuren in einem Alkohol-Äthergemisch (1:3), so zeigt sich, daß sie genau so beschaffen sind wie die an wäßriger Lösung gemessenen. Die Kurven werden von einem etwa sich bildenden Niederschlag beeinflußt. Für einige zweibasische Säuren kann man sehr leicht die beiden Säurefunktionen ermitteln. Auch können Mineralsäuren neben organischen Säuren bestimmt werden.

Die Antimonelektrode eignet sich in einer großen Anzahl von Fällen, wo alle anderen versagen, zur Bestimmung des Säuregehaltes von Mineralölen. Man titriert mit der alkoholischen Lösung von Lithiumhydroxyd (0,2—0,1 n).

Die von dem Verfasser benutzte Antimonelektrode wird wie folgt hergestellt: Man schmelzt eine bestimmte Menge Antimon in einem Tiegel, reinigt die Oberfläche von Schlacke, steckt ein vorher erhitztes Glasrohr in das flüssige Metall, saugt eine gewisse Menge desselben in das Glasrohr hinein und bringt das Ganze rasch in kaltes Wasser. Das Antimon erstarrt und das Glas zerbricht. Ein Stück des Antimonstäbchens wird an einen Kupferdraht gelötet, indem man in einer Bunsenbrennerflamme das Ende des Drahtes gegen das Stäbchen drückt. Es bildet sich ein Kupfer-Antimongemisch, das die Befestigung im Augenblick bewirkt. Das Ganze wird nun so in ein Glasrohr gebracht, daß auch noch ein Teil des Antimons im Glasrohr steckt, und das Rohr mit Isoliermasse ausgegossen. Für den Gebrauch in wäßrigen Lösungen genügt Wachs, für organische Lösungsmittel Bakelit.

Die Anordnung der Elektrode zur Messung ist folgende: Ein unteres Gefäß mit der Kalomelelektrode und ein oberes, das die zu titrierende Flüssigkeit mit der Antimonelektrode enthält, sind durch einen T-Hahn miteinander verbunden, der einerseits die Verbindung der beiden Gefäße herstellt und andererseits den Abfluß der titrierten Flüssigkeit gestattet. Eine mit dem unteren Gefäß verbundene Trichterröhre erlaubt, den Hahn mit gesättigter Chlorkaliumlösung zu durchspülen. Ein zweites Trichterrohr, das an den T-Hahn angeschlossen ist, ermöglicht es, eine Zwischenlösung zwischen den Hahn und eine Einschnürung zu bringen, wenn der Kontakt zwischen der zu titrierenden und der Chlorkaliumlösung nicht erwünscht ist. Endlich verhindert ein Glasverschluß, daß feste Körper in die Kalomelelektrode gelangen. W. Forst.

Prüfung und Untersuchung von Textilmaterialien. Für Färbung und Faser kann eine Anzahl der gebräuchlichen Metalle schon in geringen

Mengen schädlich sein. Eine Übersicht über empfindliche bewährte Methoden zu deren Nachweis gibt S. R. Trotman[1]). Danach wird Eisen durch Bromwasser oxydiert, dann in Berlinerblau übergeführt und colorimetrisch bestimmt, wobei als Vergleichslösung eine solche Lösung dient, die 0.01 *g* Eisen im Liter enthält. Kupfer bestimmt man als Ferrocyanid, doch ist die Methode nach Th. Callan und J. A. Henderson[2]) mit Natriumdiäthyldithiocarbamat empfindlicher, da man nach dieser Methode schon bei Verdünnungen von 1:1000000 goldbraune Färbungen erhält. Zur colorimetrischen Bestimmung dient eine Vergleichslösung von 0.3928 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ im Liter, von welcher 25 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt werden, sodaß der Cu-Gehalt im *ccm* 0.00001 *g* beträgt. Die Bestimmung des Calciums geschieht als Sulfat, während Magnesium nach J. M. Kolthoff[3]) mit Titangelb nachgewiesen werden kann. Größere Mengen Aluminium fällt man als Hydroxyd, während für kleinere Mengen der Nachweis mit Alizarinrot oder mit Oxyanthrachinon nach J. M. Kolthoff[4]) vorgeschlagen wird. Colorimetrisch werden noch Zinn und Blei bestimmt, ersteres nach G. S. Buchanan und S. B. Schryver[5]) mit Thiodiphenylamin und letzteres über sein Peroxyd mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan, mit welchem es eine Blaufärbung gibt. Zink läßt sich durch die dunkelbraune Trübung, die es mit Diphenylamin, Essigsäure und Kaliumferricyanid gibt, nachweisen. Zum Nachweis von Chrom muß man veraschen; man kann dasselbe schon an der grünen Farbe der Asche erkennen, doch kann man es auch durch Glühen der Asche mit Kaliumcarbonat und Magnesiumoxyd und nachfolgende Titration des entstandenen Chromates in salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid und Thiosulfat genauer bestimmen.

Zur Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure in Seidenbeschwerungen gibt A. Schotte[6]) eine neue Methode, die nach Vorbereitung der Einwage in einem Tag durchgeführt werden kann. Bei dieser Arbeitsweise fällt alles Glühen fort, da die Substanz auf nassem Weg oxydiert wird. Nach Zugabe von Salzsäure wird das Zinntetrachlorid abdestilliert; im Destillat wird das Zinn entweder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder durch Titration bestimmt. Die Kieselsäure wird nach Filtration des Destillationsrückstandes und nach dem Veraschen des nassen Filters im Platintiegel durch Wägung ermittelt, während die im Filtrat verbliebene Phosphorsäure, nach Fällung mit Oxinmolybdat, gravimetrisch bestimmt wird. Die in einer Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse dieser Fällungsmethode der Phosphorsäure beweisen, daß dabei eine einmalige Fällung ausreichend ist.

Die Arbeitsweise ist dann folgende: 1,0 *g* des Seidenmaterials, über Phosphorpentoxyd bei 80° im Vakuum getrocknet, wird fein zerschnitten und in einem 150 *ccm*-Langhalskolben mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure

[1]) Dyer Calico Printer **67**, 459 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 946 (1932). — [2]) Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — [3]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 180 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 43 (1932). — [4]) Chem. Weekbl. **24**, 447 (1927). — [5]) Analyst **34**, 121 (1909). — [6]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 598 (1932).

und 10 *ccm* konz. Salpetersäure übergossen. Die Mischung wird bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe erhitzt, dann gibt man 0,1 *g* Ammonsulfat zu und erhitzt noch 10 Minuten, um die gebildete Nitrosylschwefelsäure zu zerstören.

Nach dem Abkühlen wird der Kolben an die von H. Biltz[1]) angegebene Destillationsapparatur angeschlossen; unter Zutropfen von 100*ccm* Salzsäure-Bromwasserstoffsäure (3:1) und Einleiten von Kohlendioxyd wird das gebildete Zinntetrachlorid bei 140—180° abdestilliert, was in 1 Stunde erreicht wird. Nach Beendigung der Destillation läßt man abkühlen und spült das Gaseinleitungsrohr von innen und außen, sowie das Thermometer in den Destillationskolben ab. Das Zinn bestimmt man im Destillat nach Neutralisation der überschüssigen Säure mit Ammoniak entweder als Sulfid oder nach der Reduktion mit reduziertem Eisen in der Siedehitze, bei einem Volumen von etwa 250 *ccm*, titrimetrisch, nach Zugabe von Kaliumjodid und Stärke, mit 0,1 n-Bromatlösung bis zur Blaufärbung, oder durch Zugabe eines Jodüberschusses und Rücktitration desselben mit Thiosulfat.

Die im Kolben verbliebene Kieselsäure sammelt man auf einem quantitativen Filter, wäscht mit heißem Wasser nach und verascht das nasse Filter im Platintiegel. Nach den angestellten Versuchen wurden dabei maximal 2 *mg* Fremdstoffe mitgewogen, sodaß eine Behandlung mit Flußsäure nur in besonderen Fällen nötig sein dürfte.

Die im Filtrat enthaltene Phosphorsäure wird nach Erhitzen desselben zum Sieden durch Zugabe von soviel Oxinmolybdatlösung, als zur Bildung einer kräftigen Abscheidung erforderlich ist (etwa 50 *ccm*) gefällt. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen Schottschen Glasfiltertiegel 1 G 4, wäscht mit verdünnter Essigsäure nach und wägt nach dem Trocknen bei 110°. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,0334 erhält man die vorhandene Menge P_2O_5.

Die Oxinlösung stellt man her, indem man 50 *ccm* konz. Salzsäure in einem 500 *ccm*-Kolben mit 25 *ccm* Wasser versetzt und dazu 100 *ccm* einer 12%igen Ammonmolybdatlösung unter Nachspülen mit 10 *ccm* Wasser, sowie eine Lösung von 1,5 *g* Oxin (8-Oxychinolin)[2]) in 5 *ccm* konz. Salzsäure, die mit Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt ist, unter Nachspülen mit 15 *ccm* Wasser, hinzugibt. Eine in einigen Tagen auftretende Trübung entfernt man durch Filtration. Von dieser Oxinmolybdatlösung fällen 25 *ccm* 15 *mg* P_2O_5, wenn nicht zuviel Säure zugegen ist.

Eine Vereinfachung, bezw. Verfeinerung der Kupferbestimmung in Geweben und gummierten Stoffen veröffentlicht F. Kirchhof[3]). Die Vereinfachung beruht auf einer schnelleren Zerstörung der Substanz, während die Verfeinerung durch eine, um etwa eine Zehnerpotenz empfindlichere, colorimetrische Bestimmung bewirkt wird.

Kirchhof zerstört die Substanz, indem er 10—20 *g* derselben grob zerschneidet und in einem bedeckten Becherglas zuerst mit verdünnter

[1]) Diese Ztschrft. **81**, 82 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 335 (1931). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 296 (1932).

Salpetersäure durchfeuchtet und dann mit 10—20 *ccm* konz. Salpetersäure übergießt. Nach Beendigung der Hauptreaktion soll man die Zersetzung auf dem Dampfbad zu Ende führen, was etwa 1 Stunde beansprucht; dann bringt man die gebildeten Nitrokörper mit einem Glasstab in einen geräumigen Porzellantiegel, spült die letzten Reste nach Ablösen mit einigen *ccm* Aceton und einigen Tropfen konz. Ammoniaks ebenfalls in denselben und dampft auf dem Sandbad zur Trockne ein, wobei man den Tiegel mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt. Die getrocknete Masse erhitzt man anfangs mit kleiner Flamme, wobei man recht vorsichtig verfahren muß, und verascht nachher mit stärkerer Flamme. Die erhaltene Asche digeriert man auf dem Wasserbad mit einigen *ccm* konz. Salzsäure und einigen *ccm* verdünnter Salpetersäure, filtriert vom Unlöslichen ab und wiederholt die Digestion mit dem Rückstand, den man nach dem Filtrieren gut mit heißem Wasser auswäscht. Das erhaltene Filtrat versetzt man mit Ammoniak im Überschuß, erhitzt zum Sieden, läßt den Niederschlag sich gut absetzen und dekantiert die Kupferlösung durch ein kleines Filter, worauf man den Niederschlag noch 2—3mal mit wenigen *ccm* heißem, ammoniakhaltigen Wasser auswäscht. Da bei der ersten Fällung noch beachtliche Mengen Kupfer im Niederschlag verbleiben, so löst man denselben in einigen Tropfen konz. Salzsäure, wiederholt die Fällung mit Ammoniak und behandelt dieselbe wie die erste unter Verwendung des ersten Filterchens. Wie die Versuche zeigten, hält der Niederschlag nach der zweiten Fällung so geringe Mengen der Gesamtkupfermenge zurück, daß der dadurch entstehende Fehler höchstens 0,05—0,15 *mg* Kupfer je Quadratmeter beträgt. Die vereinigten Filtrate der beiden Fällungen werden, gegebenenfalls nach vorherigem Einengen, zur Colorimetrierung des Kupfers benutzt, die auf der Reaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' = CuJ + J$$

beruht.

Da hierbei die Anwesenheit von Ferri-Ion oder Salpetersäure störend wirkt, so säuert man die nach obiger Arbeitsweise erhaltene eisenfreie ammoniakalische Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure an, engt sie auf dem Dampfbad ein und raucht die Schwefelsäure mit kleiner Flamme ab. Hierauf verdünnt man mit einigen *ccm* Wasser, fügt 1—2 *ccm* 5%ige Kaliumjodidlösung und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und colorimetriert sofort, da die entstehende Gelbfärbung sonst durch Luftoxydation nachdunkelt und dadurch zu hohe Resultate erhalten werden. Als Vergleichslösung verwendet man zweckmäßig eine solche, die 0,05 *mg* Kupfer im *ccm* enthält. Eine Verschärfung der Bestimmung läßt sich noch durch Zugabe einiger Tropfen Stärkelösung erreichen.

Zum qualitativen Nachweis geringer Kupfermengen (unter 0,02 *mg* im *ccm*) läßt sich auch die Benzidinreaktion nach G. Spacu[1]) benutzen, doch beruht die dabei auftretende Blaufärbung wahrscheinlich auf der Entstehung einer Adsorptionsverbindung zwischen Benzidin oder einem

[1]) Diese Ztschrft. **67**, 31 (1925/26).

Oxydationsprodukt desselben und dem Jod und nicht auf der Bildung von blauem Benzidinkupferjodür.

Zur Aufdeckung und Beurteilung chemischer Schädigungen von Wolle bespricht P. Krais[1]) eine Reihe chemischer Methoden, wie Farbreaktion, Biuretreaktion, Stickstoffbestimmung und andere, wobei er für die Praxis die Ausführung textiltechnischer Proben für wichtiger hält, bei denen aber auch zu beachten ist, daß manche Schäden wie z. B. solche, die durch Alkali hervorgerufen werden, sich im trocknen Zustand nicht erkennen lassen, sondern erst, wenn die Wolle wie beim Färben einer sauren Behandlung ausgesetzt wird. Von den chemischen Proben ist die Bestimmung des löslichen Stickstoffs zur Erkennung von Faserbeschädigungen wichtig; dazu bestimmt man zuerst den Gesamtstickstoff des Musters und behandelt dann eine zweite Probe mit Alkali und Wasserstoffsuperoxyd; in dieser Lösung wird danach der gelöste Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Aus zwei Versuchsreihen mit feiner und grober Wolle, in denen die Einwirkung von Alkali, Bleichmitteln und verdünnten und konz. Säuren auf die Festigkeit und Dehnung in nassem und trocknem Zustand gezeigt wird, ist zu erkennen, daß besonders die Dehnungskurven mehr Aufschluß geben, als die chemischen Untersuchungsmethoden.

G. Neumann[2]) gibt in einem Artikel über die Schlichterei eine Übersicht über den Zweck und die Ausführung des Schlichtens, sowie eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und außerdem auch noch eine Methode zur Bestimmung der Schlichte durch Entschlichten. Ferner wird in der Arbeit darauf hingewiesen, daß durch Maschinenschlichtung eine Durchtränkung und Imprägnierung des Fadens erreicht wird, während die Handschlichterei nur eine Art Schutzfirnis erzeugt; auch eine Laboratoriumsschlichtmaschine, sowie eine Anstrichmaschine werden beschrieben. Was die Wirkung der Schlichten auf Garne anbetrifft, so erhöhen Stärkeschlichten die Reißfestigkeit und Scheuerfestigkeit, wogegen die Dehnbarkeit verringert wird. Leicogummi gibt den Garnen wohl eine größere Scheuerfestigkeit, jedoch gegenüber der Stärke eine geringere Reißfestigkeit und Dehnung. Neumann hat auch die Wirkung weichmachender, hygroskopischer und antiseptischer Mittel, sowie die von Kombinationen versteifender und weichmachender Mittel geprüft.

Für die Anwendung der Stärkeschlichtung sollte die Wulstschlichtmaschine verwendet werden, die auch für Baumwollgarne und Kunstseide geeignet ist. Es wird eine Gleichung aufgestellt, die alle Faktoren enthält, die die Scheuerfestigkeit eines Klebstoffes bestimmen und darauf hingewiesen, welche Rolle die innere Klebkraft bei der Scheuerung von Klebstoff-Flächen spielt.

Zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln prüft

[1]) Dyer Calico Printer **67**, 578 (1932); Journ. Textile Inst. **23**, 144 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1100 (1932). — [2]) Melliands Textilber. **12**, 382 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1313 (1932).

E. C. Hendrickson[1]) zuerst den Stoff unter dem Mikroskop auf sein Aussehen, sowie mechanisch auf Griff und ferner auf Geruch, worauf dann erst die chemische Prüfung beginnt, die sich zuerst auf Weichmachungsmittel, wie Öle, Fette, Wachse, Seifen und sulfonierte Öle erstreckt. Von feuchtigkeitserhaltenden Mitteln kommen Dextrin, Glucose, Rohrzucker, Glycerin, Äthylenglykole sowie von den Mineralstoffen Zinkchlorid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid in Betracht, während als Klebstoffe Stärke, Eiweiß, Casein, Gummi, Leim und Gelatine in Frage kommen. Zum Nachweis von Zucker werden die Proben mit Kobaltnitrat, welches Blaufärbung hervorruft, oder mit α-Naphthol, das eine Violettfärbung gibt, und die Probe mit Fehlingscher Lösung genannt; Glycerin und die Glykole lassen sich durch Schiffs Reagens (fuchsinschweflige Säure) nachweisen; zum Nachweis von Eiweiß dient die Eisessig-Schwefelsäuremischung nach Adamkiewicz und für Blutalbumin das Reagens nach Millon. Gummiarten werden mit Bleiacetat ausgefällt, Leim und Gelatine mit Tannin. Die als Füllstoffe zugesetzten Mineralstoffe können in der Asche bestimmt werden. Ausführliche Vorschriften finden sich im Original. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Fettes in Casein für Industriezwecke haben J. Pien und M. Bergier[2]) ein besonderes Verfahren ausgearbeitet, nach welchem die Genauigkeit $\pm$ 0,1% betragen soll. Zur Ausführung ist jedoch ein besonderes Butyrometer erforderlich. Die Caseinlösung soll 1 Stunde bei 67° zentrifugiert, dann wieder erwärmt, nochmals zentrifugiert, darauf bei Zimmertemperatur stehengelassen, wieder erwärmt und wieder zentrifugiert werden. W. Dehio.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Gehaltsbestimmung der Quecksilberoxycyanidpastillen. Mit der Frage der Gehaltsbestimmung dieser Pastillen beschäftigt sich C. V. Bordeianu[3]) in einer größeren Arbeit „Zur Quecksilberoxycyanidpastillenfrage", da die vom D. A. B. VI gegebene Vorschrift, wie ausgeführt wird, auch bei Präparaten, die gar nicht vorschriftsmäßig hergestellt sind, doch die geforderten Mindestgehalte ergibt. Diese zu Irrtümern führenden Ergebnisse liegen aber nach Bordeianus Ansicht weniger an dem analytischen Verfahren selbst, als an den Forderungen. Nach seiner Ansicht müßte aus dem Verhältnis des Gehaltes an Quecksilbercyanid und Gesamtquecksilber auf die Zusammensetzung des Gemisches geschlossen und dafür eine bestimmte Differenzzahl festgelegt werden. Nach den erhaltenen Ergebnissen muß diese Differenz bei den nach dem D. A. B. VI hergestellten Pastillen 7,12 betragen. Ist die Differenz kleiner als 7,12, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden:

---

[1]) Americ. Dyestuff Reporter **20**, 690 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 894 (1932). — [2]) Lait **12**, 640 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1853 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **77**, 469, 470 (1929). — [3]) Arch. der Pharm. **271**, 149 (1933).

1. Das Präparat enthält weniger als 49% Quecksilberoxycyanid D. A. B. VI, wenn die Menge an reinem Quecksilberoxycyanid kleiner als 41% und die Menge des Gesamtquecksilbers kleiner als 39,9% ist; 2. das Präparat enthält weniger HgO [$= HgO.Hg(CN)_2$] (die Pastillen sind mit einem nicht dem D. A. B. VI entsprechenden Oxycyanid hergestellt), wenn der Gehalt an Quecksilbercyanid und Gesamtquecksilber größer als 41%, bezw. 39,9% ist.

Ist die Differenz dagegen größer als 7,12, so sind ebenfalls zwei Möglichkeiten gegeben: 1. das Präparat enthält mehr als 49% Oxycyanid D. A. B. VI, wenn für Quecksilbercyanid und Gesamtquecksilber höhere Ergebnisse als 41%, bezw. 39,9% gefunden werden; oder 2. das Präparat enthält HgO, wenn für Quecksilbercyanid und Gesamtquecksilber Werte unter 41%, bezw. 39,9% gefunden werden.

Außerdem erschwert auch noch die Füllmasse, die nach dem D. A. B. VI aus 50% einer Mischung von Natriumchlorid und Natriumbicarbonat besteht, als welche aber außerdem noch Seignettesalz, Borsäure und Natriumacetat angeführt werden, die Analyse; da ja hier der Gehalt an Quecksilberoxycyanid die Hauptrolle spielt, werden zuerst einige qualitative Reaktionen zum Nachweis desselben, sowie auch quantitative Bestimmungsmethoden angegeben, die auch bei den verschiedenen Füllmassen ausgeführt werden können.

Als qualitative Proben werden angeführt:

1. Die Reaktion mit Nitroprussidnatrium, die aber nur bei Abwesenheit eines Alkalichlorids in der Füllmasse angewendet werden kann, da sonst kein Mercuri-Ion in der Lösung enthalten ist. Zur Ausführung säuert man 10 *ccm* der Lösung einer 1 *g* schweren Pastille in 100 *ccm* Wasser mit Salpetersäure an und gibt 1 *ccm* einer 10%igen Nitroprussidnatriumlösung hinzu. Es entsteht bei Gegenwart von Quecksilberoxycyanid ein weißer, voluminöser Niederschlag. Sind Acetate zugegen, so entfernt man die Essigsäure vor Ausführung der Reaktion durch Eindampfen der angesäuerten Lösung.

2. Die Reaktion mit Eisenrhodanid, die wie die erste nicht in Gegenwart von Chloriden ausgeführt werden kann, sonst aber auch eine quantitative Bestimmung ermöglicht. Hier versetzt man 10 *ccm* einer, wie oben angegeben, salpetersauren Lösung mit 10 *ccm* einer 0,3838%igen Eisenrhodanidlösung, wobei die rote Farbe verschwinden muß, wenn 50% Quecksilberoxycyanid D. A. B. VI vorhanden sind.

3. Die Reaktion mit Eisenchlorid, bei welcher andere Chloride nicht stören, die vielmehr durch Alkalichloride noch beschleunigt wird und bei der nur Natriumbicarbonat durch Neutralisation mit Essigsäure und Auskochen der Kohlensäure entfernt werden muß. Zu der Reaktion versetzt man 10 *ccm* einer Lösung, die 0,1 *g* der Pastille enthält, mit einigen *ccm* einer stets frisch bereiteten 0,1%igen Lösung von Eisenchlorid, wobei durch Oxycyanid ein roter, flockiger Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht.

Ebenso wie Eisenchlorid bewirken auch die Chloride von Cu, Cd, Co, Cr, Al und Zn Niederschläge. Desgleichen fällt Oxycyanid aus heißen

Bleichloridlösungen einen Niederschlag von Bleihydroxyd und aus einer Lösung von CdJ_2 bei Gegenwart von Chlornatrium HgJ_2 aus.

4. Ammoniak, welches zur Vermeidung von Nebenreaktionen dem Ammonchlorid vorzuziehen ist. Diese Reaktion kann als eine allgemeine bezeichnet werden. Man versetzt dazu 10 *ccm* einer Lösung, entsprechend 0,1 *g* Pastille, mit einem Überschuß von Chlornatrium und gibt darauf 2—3 Tropfen 10%iges Ammoniak hinzu. Ist Oxycyanid zugegen, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag.

Bei Gegenwart von Chloriden in der Füllmasse sind die beiden letztgenannten Reaktionen anzuwenden.

Zur quantitativen Untersuchung der Pastillen, die nach dem D. A. B. VI hergestellt sind, genügt die im Arzneibuch gegebene Vorschrift unter Berücksichtigung der oben erwähnten Forderungen. Für Pastillen mit anderen Füllmassen kann aber die im D. A. B. VI angegebene Arbeitsweise nicht immer angewendet werden, weshalb Bordeianu vorschlägt, einerseits das Quecksilberoxyd und andererseits das Gesamtquecksilber zu bestimmen und aus der Differenz dann das Quecksilbercyanid zu berechnen. Die nach den ausgeführten Versuchen zusammengestellten Tabellen zeigen gute Resultate, wobei sowohl Handelspräparate als auch selbst hergestellte Mischungen mit verschiedenen Füllmassen untersucht wurden.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds geschieht nach dem Verfahren von E. Votoček[1]) in der Abänderung von J. M. Kolthoff und A. Bak[2]). Man wägt dazu genau 2,08 *g* Substanz ab, löst dieselben in 60—65 *ccm* Wasser und gibt zuerst 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) zu und dann 25 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 1 *ccm* einer 10%igen Nitroprussidnatriumlösung. Diese Lösung titriert man mit einer 0,1 n-Quecksilbernitratlösung bis zur schwachen Opalescenz. Von der verbrauchten Anzahl *ccm* 0,1 n-Quecksilbernitratlösung bringt man 0,2 *ccm* als Korrektur in Abzug. Zieht man die verbrauchte Anzahl *ccm* von 25 ab, so ergibt sich die Menge der gebundenen 0,1 n-Salzsäure.

Für ein dem D. A. B. VI entsprechendes Präparat müssen hierbei 14,8—15,2 *ccm* (genau 14,98 *ccm*) 0,1 n-Salzsäure verbraucht werden.

Zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers nach Votoček muß Mercuri-Ion vorliegen, weshalb das Präparat zuerst oxydiert werden muß, und zwar, um Verluste an Quecksilber zu vermeiden, in der Kälte. Man wägt genau 0,4 *g* des fein gepulverten Präparates in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* ein, setzt 1,5—2,0 *g* gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu und läßt 10 *ccm* rauchende Salpetersäure an einem Glasstab entlang hinzufließen, entfernt den Glasstab und läßt nach vorsichtigem Umschütteln den mit einem Uhrglas bedeckten Kolben 1—2 Stunden stehen. Bei Gegenwart von Acetat ist es besser, 10 *ccm* konz. Schwefelsäure anzuwenden und nach dem Stehen noch 15 Minuten auf dem Wasserbad zu erwärmen. Nach erfolgter Zersetzung des Präpa-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921) — [2]) Chem. Weekbl. **19**, 14 (1922); durch Chem. Zentrbl. **93**, II, 1153 (1922).

rates verdünnt man mit 50—60 *ccm* Wasser und gibt, zur Entfernung des Permanganatüberschusses, tropfenweise 3%iges Wasserstoffsuperoxyd bis zur völligen Entfärbung und danach wieder tropfenweise Kaliumpermanganatlösung (5:1000) bis zur Schwachrosafärbung hinzu. Die letztere wird durch Zugabe eines kleinen Krystalls Ferrosulfat wieder entfernt. Die erhaltene Lösung kühlt man ab, verdünnt sie mit Wasser auf 120—130 *ccm*, setzt 30 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n-Quecksilbernitratlösung gegen Nitroprussidnatrium als Indikator zurück. Bei dieser Bestimmung müssen 15 *ccm* 0,1 n-Salzsäure verbraucht werden. Der Fehler beträgt 0,6—0,8%. Auch hier zeigen die beigegebenen Tabellen gut übereinstimmende Werte.

Des weiteren hat Bordeianu auch verschiedene Versuche über die Löslichkeit von Quecksilberoxyd und -oxycyanid in Lösungen der verschiedenen Füllmittel ausgeführt und näher beschrieben, sowie auch Vorschriften zur Herstellung von Oxycyanidpastillen ausgearbeitet, auf die hier verwiesen sei.

Schließlich sind auch Versuche über die Einwirkung des Eisens auf Quecksilberoxycyanidlösungen mit verschiedenen Zusätzen ausgeführt worden. Dabei wird angegeben, daß die Einwirkung des Eisens auf Quecksilberoxycyanid in Gegenwart von Chloriden eine völlige Zersetzung desselben hervorruft, selbst wenn noch so geringe Mengen von Chloriden, wie sie beispielsweise im Trinkwasser vorkommen, zugegen sind. Der eiserne Gegenstand bedeckt sich dabei allmählich mit einer Schicht von Eisenhydroxyd und metallischem Quecksilber. Ist noch Natriumacetat zugegen, so tritt die Zersetzung noch schneller ein, desgleichen begünstigt auch Borsäure dieselbe, während bei Gegenwart von Seignettesalz, selbst wenn viel Chloride in der Lösung vorhanden sind, kaum eine merkbare Zersetzung stattfindet. Besitzt der eiserne Gegenstand kleine, unmerkbare Rostflecke, so bilden sich an diesen, wenn außer Natriumchlorid noch -acetat, -carbonat oder Borsäure in der Lösung vorhanden sind, fädig-strahlige Niederschläge von Ferrihydroxyd, deren Bildung jedoch in Lösungen mit Seignettesalz nicht zu bemerken war. Diese Beobachtungen geben Hinweise für die Herstellung von Quecksilberoxycyanidpastillen, die ja meistens zur Desinfektion chirurgischer Instrumente benutzt werden. W. Dehio.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums und seine Trennung von Magnesium.

Von

O. Brunck.

[Eingegangen am 14. Juni 1933.]

Vor nahezu 30 Jahren habe ich[1]) in dieser Zeitschrift eine kritische Studie über die geeignetste Wägeform für Calcium nach vorausgegangener Fällung als Oxalat veröffentlicht. Dabei kam ich zu dem Ergebnis, daß die Wägung als Carbonat, Sulfat, wie auch die von mir erstmalig in Vorschlag gebrachte Überführung in Fluorid gleich genaue Resultate liefern, während die sehr beliebte Wägung als Oxyd stets zu hoch ausfällt, insbesondere wenn man die bei langem Glühen nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme des Platintiegels in Rechnung setzt. Nur bei sehr kleinen Mengen von Calcium kann dieser Fehler vernachlässigt werden. Für das Unterrichtslaboratorium empfahl ich, das Calcium zuerst als Carbonat zur Wägung zu bringen und dieses zur Kontrolle in das Sulfat oder Fluorid überzuführen.

Vor längerer Zeit schlug dann S. Goy[2]) vor, das Calciumoxalat in einem Goochtiegel mit Asbestfilter zu sammeln und nach 4—5stündigem Trocknen bei 105° als $CaC_2O_4.H_2O$ zur Wägung zu bringen. Der Vorschlag fand wenig Anklang, aus leicht ersichtlichen Gründen. Es ist nicht ganz leicht, der Asbestschicht gerade die richtige Dicke zu geben. Ist sie zu dünn, dann geht der sehr fein verteilte Niederschlag leicht durch das Filter. Ist sie zu dick, dann wird die Filtration sehr verzögert. Auch erfordert das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz vor und nach dem Filtrieren viel Zeit und Gas. Diese Mängel lassen sich, abgesehen von der langen Trockenzeit des Niederschlages, beseitigen, wenn man nach meinem Vorschlag[3]) das Asbestfilter des Goochtiegels durch eine festeingebrannte Filterschicht von Platinschwamm ersetzt. Doch ist auch dieser Filtriertiegel inzwischen überholt worden durch die beliebten und sehr verbreiteten Glasfiltriertiegel von Schott und Genossen oder die Porzellanfiltriertiegel der Berliner Porzellanmanufaktur. Von ersteren

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 77 (1906).
[2]) Chem. Ztg. **37**, 1337 (1913); vergl. diese Ztschrft. **54**, 169 (1915).
[3]) Chem. Ztg. **33**, 649 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 212 (1910).

eignet sich zur Filtration von Calciumoxalat am besten der Tiegel 1 G 4, von letzteren die Tiegel A 2. Diese Tiegel brauchen selbstverständlich nicht wie der Asbestfiltriertiegel vorher bis zur Gewichtskonstanz getrocknet zu werden. Es genügt ein kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur.

Der abgesaugte und mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag läßt sich nur schwer vollständig trocknen. Wie Goy angibt, muß man tatsächlich 4—5 Stunden erhitzen, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist und das Gewicht des Niederschlags der Formel $CaC_2O_4.H_2O$ entspricht. Auch durch Steigerung der Temperatur auf 130° läßt sich der Trockenprozeß nur unwesentlich beschleunigen. Die Ursache ist darin zu suchen, daß der feinverteilte Niederschlag beim Absaugen sehr fest zusammengepreßt wird und die einzelnen Teilchen beim raschen Erhitzen auf die Trockentemperatur zusammenbacken. Gefälltes pulveriges Calciumoxalat, das man an der Luft getrocknet hat, erreicht beim Erhitzen auf 105° in weniger als 1 Stunde Gewichtskonstanz. Das gleiche ist der Fall, wenn man den abgesaugten Niederschlag zuerst bei 60—70° langsam vortrocknet und dann erst die Temperatur auf 105° steigert.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß ganz allgemein die Weiterbehandlung abfiltrierter Niederschläge, besonders wenn sie auf einem Papierfilter gesammelt wurden, wesentlich erleichtert wird, wenn man sie bei niedriger Temperatur trocknet. Daher sind die in analytischen Laboratorien sich häufig findenden durch Dampf geheizten Trockenschränke nicht zweckmäßig. Bei der in diesen herrschenden Temperatur von nahezu 100° backen die Niederschläge oft sehr fest zusammen zu einem kleinen Konus, wodurch die Weiterbehandlung, besonders das Glühen bis zur Gewichtskonstanz oder die Oxydation von Sulfiden sehr erschwert wird. Fein verteilter Schwefel, wie er meist in Sulfidniederschlägen enthalten ist, wird schon unter 100° plastisch und verkittet die einzelnen Teilchen.

Im hiesigen Institut befindet sich in der Abteilung für quantitative Analyse ein großer Trockenschrank aus Eisenblech, der in die Wand eingemauert und gut isoliert durch eine gewöhnliche Regulierfeuerung mit Steinkohle geheizt wird. Die Temperatur läßt sich leicht bei 60—70° konstant halten. Ein solcher Trockenschrank von den Ausmaßen $80 \times 80 \times 50$ *cm* genügt selbst für eine große Belegschaft. Außerdem lassen sich größere Apparate und Apparatenteile bequem darin trocknen. Er bedeutet eine erhebliche Ersparnis gegenüber zahlreichen kleinen mit Gas geheizten Trockenschränken. Selbstverständlich können solche nicht entbehrt werden, wenn Niederschläge dann auf eine bestimmte, höhere Temperatur erhitzt werden müssen.

Anstatt das abgesaugte Calciumoxalat vorzutrocknen, kann man den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag auch mit Alkohol und Äther behandeln. Dann erreicht man auch beim Trocknen bei 105°

nach kurzer Zeit Gewichtskonstanz. Wäscht man den Niederschlag mit absol. Alkohol und absol. Äther je 3mal aus und saugt dann noch einige Minuten Luft durch den Tiegel oder läßt ihn im Vakuumexsiccator stehen, ohne ihn zu erhitzen, ein Verfahren, das sonst meist zum Ziel führt[1]), so fällt das Gewicht des Niederschlags immer etwas zu hoch aus.

Goy hält die Überführung des wasserhaltigen Salzes in wasserfreies nicht für angängig, da die von R. Fresenius angegebene Temperatur von 205°, bei der das Oxalat sein Wasser verliert, zu nahe bei der Zersetzungstemperatur des Salzes liege. Dies trifft aber nicht zu, da das Oxalat sich erst bei etwa 350° zersetzt. Vorgetrocknetes, feinpulvriges Calciumoxalat wird bei 210° in 1—2 Stunden vollständig entwässert. Hat man es aber auf einem Filtriertiegel abgesaugt und ausgewaschen, so nimmt diese Operation sehr viel längere Zeit in Anspruch. Selbst wenn man den Tiegel im Stockschen Aluminiumheizblock auf 300° erhitzt, tritt dann Gewichtskonstanz erst nach 3—4 Stunden ein.

Zweckmäßiger ist es immer, das Calcium als wasserhaltiges Oxalat zur Wägung zu bringen. Dabei verfährt man am besten folgendermaßen:

Die Calciumlösung erhitzt man bis nahe zum Sieden, macht schwach ammoniakalisch und gibt dann tropfenweise heiße Ammoniumoxalatlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf gibt man auf etwa 200 *ccm* Flüssigkeit noch 1 *g* des Fällungsmittels zu und läßt etwa 4 Stunden stehen. Nimmt man die Fällung in der Weise vor, daß man die berechnete Menge Oxalsäure zur sauren oder neutralen Lösung zugibt und dann mit Ammoniak tropfenweise schwach ammoniakalisch macht, so nimmt der Niederschlag ein etwas gröberes Korn an und läßt sich noch leichter filtrieren und auswaschen. Man filtriert durch einen der eingangs erwähnten Filtriertiegel. Da man nur wenig Waschwasser benötigt, kann das Auswaschen mit heißem Wasser erfolgen. Der Niederschlag wird dann entweder einige Stunden bei 60—70° vorgetrocknet oder je 3mal mit Alkohol und Äther nachgewaschen, worauf man ihn 1 Stunde bei 105—110° trocknet. Es kann dies mit einem Minimum von Gas geschehen, wenn man sich eines von Victor Meyer[2]) empfohlenen, mit siedendem Toluol geheizten Luftbades bedient, wie solche in organischen Laboratorien vielfach in Gebrauch sind, für analytische Zwecke aber nur selten benutzt werden.

An Genauigkeit kommt die Bestimmung des Calciums als wasserhaltiges Oxalat den eingangs erwähnten Methoden gleich. An Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung aber übertrifft sie jene erheblich. Für das Unterrichtslaboratorium möchte ich sie weniger empfehlen, da sie die so instruktive Überführung in eine andere Wägeform nicht zuläßt.

[1]) Vergl. hierzu J. Dick, diese Ztschrft. **77**, 352 (1929).
[2]) Vergl. diese Ztschrft. **25**, 391 (1886).

Mit der Fällung des Calciums als Oxalat wird in weitaus den häufigsten Fällen seine gleichzeitige Trennung von Mg verbunden. Wenn man die Vorschriften der verschiedenen neuen Lehrbücher und die geradezu verwirrend große Literatur über diesen Gegenstand liest, so gewinnt man den Eindruck, als handele es sich hier um eine der schwierigsten Operationen der analytischen Chemie und nur durch Wiederholung der Fällung gelange man zu befriedigenden Ergebnissen. Die Schwierigkeiten der Trennung werden von den verschiedensten Gesichtspunkten aus beleuchtet, so von Th. W. Richards[1]) vom Standpunkt der Ionentheorie, und durch Komplexbildung erklärt, während W. M. Fischer[2]) sie auf Übersättigungserscheinungen zurückführen will. Wahrscheinlich spielen beide Faktoren eine Rolle. Näher will ich nicht darauf eingehen, ebensowenig wie auf die andere zahlreiche Literatur über diesen Gegenstand, sondern mich darauf beschränken, das Ergebnis langjähriger praktischer Erfahrung mitzuteilen.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen der Operation ist die Konzentration des Mg. Sie darf 0,07—0,08 *g* auf 100 *ccm* nicht überschreiten. Hingegen spielt das Verhältnis Ca:Mg nur eine untergeordnete Rolle. Wird für letzteres die angegebene Konzentration nicht überschritten, so kann die Menge des Mg mehr als 10mal so groß sein, als die des Ca, ohne daß eine nennenswerte Menge des ersteren von dem Niederschlag „mitgerissen" wird. Ammoniumchlorid braucht nur so viel vorhanden zu sein, daß beim Ammoniakalischmachen alles Mg in Lösung gehalten wird; 1—2 *g* genügen immer. Meist wird von den vorausgehenden Operationen her mehr als genügend vorhanden sein. Ein größerer Überschuß beeinträchtigt zwar die Fällung des Ca nicht, stört aber sehr bei der nachfolgenden Bestimmung des Mg. Das Flüssigkeitsvolumen richtet sich nach der Menge des Mg, soll aber nicht zu klein sein. Ich verwende in der Regel etwa 200 *ccm*.

Man erhitzt die Flüssigkeit auf dem Drahtnetz, bis sich am Boden des Becherglases Dampfblasen zu bilden beginnen, und nimmt dieses vom Feuer. Die Temperatur wird dann etwa 75—80° betragen. Die auf Grund der Schätzung für Calcium und Mg berechnete Menge Ammonoxalatlösung tröpfelt man heiß unter Umrühren hinzu und gibt darauf noch etwa 1 *g* überschüssiges Ammonoxalat zu. Ein großer Überschuß des Fällungsmittels beeinträchtigt zwar die Fällung nicht, ist aber aus den oben angegebenen Gründen zu vermeiden. Nach 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtriert man. Stehenlassen über Nacht ist nicht zu empfehlen. Man sammelt den

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **28**, 71 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 50 (1902).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 62 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 193 (1927).

Niederschlag auf einem Filtriertiegel und bringt ihn nach oben angegebener Behandlung als wasserhaltiges Oxalat zur Wägung. Bevorzugt man eine andere Wägeform, so filtriert man durch ein Papierfilter — es genügt ein solches von mittlerer Dichte — und wäscht mit etwas ammonoxalathaltigem Wasser aus. Ob man den Niederschlag dann als Carbonat, Sulfat oder Fluorid zur Wägung bringt, ist Sache des persönlichen Geschmackes und der Übung. Nur von der beliebten Wägung als Oxyd rate ich ab, außer bei ganz kleinen Mengen Calcium. Von der Anführung von Beleganalysen möchte ich absehen; denn es könnte ja doch nur eine Auswahl von unzähligen sein.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate darf man bei der Trennung des Ca von Mg natürlich nicht die Anforderungen stellen wie etwa bei der Trennung von Ag und Cu. Doch wird bei sorgfältigem Arbeiten die Differenz zwischen angewendeter Substanz und gefundenen Werten $\frac{1}{2}$ *mg* selten übersteigen. Scheinbar genauere Resultate sind oft auf Kompensation der Fehler zurückzuführen. Dies gilt besonders für den Fall, dass durch Wiederholung der Fällung eine größere Genauigkeit angestrebt wird. Dies Verfahren ist gerade bei der Trennung des Ca von Mg sehr zeitraubend und erschwert die nachherige Bestimmung des Mg. Die ohnehin schon ziemlich große Menge von Ammonsalzen wird noch vermehrt und man ist genötigt, entweder die Hauptmenge derselben nach Eindampfen der Flüssigkeit abzurauchen, eine sehr lästige und zeitraubende Operation, oder man muß den Niederschlag, der nicht die normale Zusammensetzung besitzt und weniger Mg enthält als der Formel entspricht, auflösen und nochmals fällen.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit der gerade in neuerer Zeit immer mehr um sich greifenden Gepflogenheit entgegentreten, durch Wiederholung der Fällung eine möglichst genaue Trennung von Stoffen zu erzielen. Wohl weiß jeder erfahrene Analytiker, daß eine derartige doppelte Fällung mitunter notwendig oder wenigstens zweckmäßig ist, sei es, weil es nicht möglich ist, bei der ersten Fällung einen Niederschlag von genügender Reinheit zu erhalten, wie z. B. bei Gegenwart großer Mengen von Alkalisalzen, oder weil eine genaue Trennung wirklich in einer Operation nicht zu erreichen ist. Aber diese Fälle sollten eine seltene Ausnahme bleiben; das Bestreben sollte stets darauf gerichtet sein, mit einer Fällung eine vollständige Trennung zu erzielen. Im Unterrichtslaboratorium wirkt die grundsätzliche Empfehlung der doppelten Fällung geradezu verheerend. Der Praktikant gibt sich gar nicht erst Mühe, durch sorgfältige Einhaltung der Vorschrift eine möglichst exakte Trennung zu erreichen, wenn er hinterher den Niederschlag doch wieder auflösen und die Fällung wiederholen muß. Unnötigen Zeitaufwand bedeutet dies Verfahren immer, ganz abgesehen von der Verdoppelung des Fehlers, der durch die meist nicht ganz zu vernachlässigende Löslichkeit

des Niederschlags entsteht. Ebensowenig ist es aber auch zu empfehlen, diesen Fehler durch nachträgliche Anbringung einer Korrektur zu eliminieren.

Wichtig ist es im vorliegenden Fall, daß die Menge des Magnesiums annähernd bekannt ist oder bei der qualitativen Analyse richtig geschätzt wurde, wie ja überhaupt bei allen Trennungen und Bestimmungen die erforderlichen Bedingungen um so genauer eingehalten werden können, je besser das relative Mengenverhältnis der zu trennenden Stoffe bekannt ist. Man sollte daher beim analytischen Unterricht den Praktikanten frühzeitig daran gewöhnen, bei der qualitativen Analyse die Menge der gefundenen Bestandteile zu schätzen, was um so leichter ist, je weniger Substanz man dabei benutzt. Mit 1 *dg* wird man fast immer auskommen. Bei der Besprechung des Analysenbefundes muß ihm dann natürlich mitgeteilt werden, wie weit seine Schätzungen von der wahren Zusammensetzung abweichen. Dadurch wird die für den Chemiker so wichtige Beobachtungsgabe gestärkt, und es ist erstaunlich, wie richtig nach einiger Übung die Schätzungen ausfallen.

Freiberg (Sachsen), Chemisches Laboratorium der Bergakademie, Juni 1933.

Zur Kenntnis der Fluornatrium-Bestimmung nach Penfield.

Von

Carl G. Schwalbe und Gertraud Just.

Mitteilung aus dem Holzforschungs-Institut der Forstl. Hochschule Eberswalde.

[Eingegangen am 3. Juni 1933.]

Bei der Holzkonservierung wird Natriumfluorid für sich allein oder im Gemenge mit Quecksilberchlorid in steigendem Maße angewendet. Die Feststellung der nach Durchtränkung des Holzes mit wässrigen Lösungen der genannten Salze im Holzkörper verbleibenden Mengen an Fluornatrium bereitet gewisse Schwierigkeiten, da bei der Veraschung das Fluornatrium bei zu hoher Veraschungstemperatur flüchtig werden kann. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, z. B. von den Rütgerswerken A.-G.,[1]) das Untersuchungsmaterial zunächst mit einer 10%igen Calciumacetatlösung zu durchtränken und hierauf nach Verdampfung des Wassers eine vorsichtige Veraschung bei möglichst niederer Temperatur folgen zu lassen. Wie jedoch von F. P. Treadwell und A. A. Koch[2]) festgestellt wurde, besitzt auch das Calciumfluorid eine gewisse Flüchtigkeit, sodaß bei dessen Veraschung die äußerste Vorsicht geboten

[1]) Chem. Ztg. **56**, 730 (1932).
[2]) Diese Ztschrft. **43**, 473 (1904).

ist. Die häufig geringe Übereinstimmung der Kontrollwerte bei derartigen Analysen kann aber auch nach unseren Erfahrungen von anderen Ursachen herrühren.

Bei der ursprünglichen Form der bekannten Methode von S. L. Penfield[1]) wird nach dem Vorgange von R. Fresenius[2]) das Fluorcalcium mit Quarzpulver gemischt in einem Kolben erhitzt. Bei der Abänderung der Penfieldschen Methode von Treadwell und Koch[3]) wird ein birnenförmiger Apparat benutzt. In diesem wird Saug- oder Preßluft durch ein Gemisch von Schwefelsäure, Fluorcalcium und Quarzpulver geleitet und das entstehende Siliciumfluorid in eine Vorlage mit Chlorkaliumlösung übergeführt. Durch das Absinken des schweren Quarzsandes wird bei dem birnenförmigen Apparat (vergl. Abb. 7) die engste Stelle leicht durch einen dickflüssigen Brei verstopft, der nur das Durchtreten großer Luftblasen gestattet. In der Vermutung, daß ungenügende Verteilung der Luft die Ursache der geringen Übereinstimmung der Werte für Fluornatrium in Holzaschen sein könnte, wurde danach gestrebt, durch eine Verbesserung der Apparatur diese Fehlerquelle völlig auszuschalten. Soll ein vollständiges Austreiben von Fluorsilicium aus dem Gemisch von Fluorcalcium, Quarzsand und Schwefelsäure erfolgen, so wird es zweckmäßig sein, das Gemisch zu dünner Schicht auszubreiten und erst dann konz. Schwefelsäure darüberfließen zu lassen, damit man infolge der dünnen Schicht die Sicherheit hat, daß Fluorsiliciumgas leicht entweichen kann, wenn man einen Luftstrom durch den Brei leitet. Durch den in der Abb. 8 wiedergegebenen kleinen Apparat läßt sich das gewünschte Ziel erreichen. In ein cylindrisches Glasgefäß ist eine poröse Glasfilterplatte eingeschmolzen. Auf dieser wird das Gemisch von Quarzsand und Fluorcalcium, bezw. Fluorcalcium enthaltender Asche ausgebreitet. Der obere Teil des cylindrischen Gefäßes ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein Tropftrichter geführt ist, der das Zufließenlassen der Schwefelsäure gestattet. Durch die Poren des Glasfilters kann Preßluft gepreßt oder Saugluft gesaugt werden, sodaß außerordentlich feine Luftbläschen das breiige Gemisch von Quarzsand, Fluorcalcium und Schwefelsäure durchdringen und das

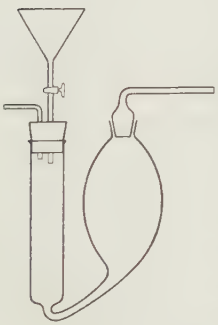


Abb. 7.
Alte Form.

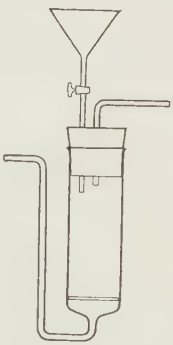


Abb. 8.
Neue Form.

[1]) Americ. Chem. Journ. **1**, 27; vergl. diese Ztschrft. **21**, 120 (1882).
[2]) Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I S. 431 (1875).
[3]) a. a. O.

Siliciumfluorid völlig in die Vorlage übertreiben, wenn, wie üblich, diese Vorrichtung in einem Paraffinbade auf die von Penfield vorgeschriebene Temperatur von 140° erhitzt wird. Wie die nachfolgenden Analysen von Fluorcalcium zeigen, läßt die kleine Vorrichtung in der Tat die Ungenauigkeiten verschwinden:

Bestimmung des Fluorcalciums nach Penfield

in der alten Apparatur:

Angewendet *g*	Gefunden *g*
0,1536	0,1424
0,2246	0,1916
0,0700	0,0561

in der neuen Apparatur:

Angewendet CaF_2 *g*	Gefunden CaF_2 *g*
0,2000	0,1987
0,0940	0,0919

Nachstehend sind Doppelwerte für den Fluorgehalt von 14 konservierten Hölzern aus 28 Veraschungen aufgeführt, wie sie bei Anwendung der neuen Apparatur erhalten wurden:

	Fluornatrium %		Fluornatrium %
1	0,46	8	0,28
	0,42		0,24
2	0,15	9	0,14
	0,17		0,13
3	0,15	10	0,11
	0,13		0,11
4	0,11	11	0,06
	0,12		0,05
5	0,06	12	0,08
	0,06		0,07
6	0,04	13	0,07
	0,05		0,05
7	0,07	14	0,06
	0,04		0,03

Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut, mit Ausnahme von Nr. 7 und 14: die erheblichen Abweichungen bei diesen Werten müssen auf ungleichmäßige Verflüchtigung der sehr kleinen Fluorcalcium-Mengen zurückgeführt werden. Jedenfalls läßt sich also die Methode zur Bestimmung von Fluorverbindungen nach Penfield durch Umgestaltung der Apparatur wesentlich verbessern.

Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen.

Von

Dr. Ing. **Walter Neumann.**

I. Mitteilung.

Untersuchungen mit Wasser.

Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetztem destillierten Wasser beim Erhitzen und Wiederabkühlen. Einfluß verschiedener Proberöhrenmaterialien.

[Eingegangen am 20. Mai 1933.]

Die Veranlassung zu dieser Arbeit gaben Beobachtungen, die Herr Dr. W. Sieber, Direktor der Textilforschungsanstalt Reichenberg, dem ich auch an dieser Stelle für stete Förderung der Arbeit meinen Dank zum Ausdruck bringe, bei Untersuchungen über das Verhalten von kryst. Chlormagnesium und von Bittersalz machen konnte. Diese Salze zeigten bei Gegenwart eines geeigneten Indikators beim Erhitzen einen Farbenumschlag. Dieser trat beim kryst. Chlormagnesium schon bei einer Temperatur, die weit unter 100° C lag, ein. Beim Abkühlen erfolgte eine rückläufige Farbenänderung des Indikators. Durch diese Beobachtung wurde die Frage aufgeworfen, ob eine beim Erhitzen dieser Salze in Gegenwart von Wasser etwa auftretende Säureabspaltung nicht auf dem bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung üblichen Weg erfaßt werden könnte.

Will man aus der genannten Farbtonänderung der mit Indikator versetzten Salzlösung beim Erhitzen Rückschlüsse auf eine etwaige Säureabspaltung ziehen, so muß allerdings vor allem daran gedacht werden, daß diese Farbtonänderung außer durch eine p_H-Änderung infolge hydrolytischer Säureabspaltung auch durch andere Faktoren bedingt, bezw. beeinflußt werden wird.

Es ist bekannt[1]), daß sich die Lage des Umschlagsgebietes der meisten Indikatoren beim Erwärmen stark verändert. N. Schoorl[2]) hat gefunden,

[1]) J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 85 (1926).

[2]) Chem. Weekbl. **3**, 719, 771, 807 (1906); vergl. diese Ztschrft. **65**, 214 (1924/25).

daß sich die Färbung der alkaliempfindlichen Indikatoren beim Erhitzen nach der basischen Seite, die der säureempfindlichen Indikatoren nach der sauren Seite verschiebt, und wies zur Erklärung auf die zunehmende Dissoziationskonstante des Wassers hin.

Das Ionenprodukt des Wassers (K_W), welches bei 18° C den Wert von 0,59 mal 10^{-14} hat, nimmt mit der Temperatur stark zu und erreicht bei 100° C den Wert 58,2 mal 10^{-14}. Das Ionenprodukt des Wassers ist demnach bei 100° C etwa 100 mal so groß wie bei Zimmertemperatur. Daraus ergibt sich, daß der p_H-Wert des Wassers bei 100° C etwa 6,0 beträgt. Der p_H-Wert wird also bei 100° C um etwa 1,0 kleiner sein als bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch eine etwaige Veränderung der Dissoziationskonstante und der Löslichkeit des Indikators bei Temperaturerhöhung können die Färbung verändern.

Weiter drängt sich die Frage auf, wie sich Lösungen von Salzen starker Säuren mit starken Basen verhalten werden. Durch diese Salze wird bekanntlich die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Wassers nicht verändert, weil sie nicht merklich hydrolysiert sind. Hingegen wird sich der Einfluß des Salzes auf die Färbung des Indikators geltend machen (Salzfehler).

Bezüglich des Einflusses der Temperaturerhöhung ist folgendes zu beachten: Der p_H-Wert der Lösung eines Salzes hängt ab vom Ionenprodukt des Wassers und von den Dissoziationskonstanten der Säure und der Base, aus welchen das betreffende Salz gebildet ist. Da der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskonstanten vieler Säuren und Basen gering ist, würde sich durch Temperaturerhöhung der p_H-Wert nur infolge der Änderung des Ionenproduktes des Wassers ändern, und zwar, wie oben mitgeteilt, abnehmen.

Vor Inangriffnahme von Untersuchungen über die Farbtonänderung von mit einem entsprechenden Indikator versetzten Salzlösungen beim Erhitzen und entsprechenden elektrometrischen Messungen, wurden einige Untersuchungen mit Wasser ausgeführt, welche im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Untersuchungen mit Wasser.

Es wurde vor allem untersucht, welche Farbtonänderungen auftreten, wenn mit einigen Tropfen Indikatorlösung versetztes destilliertes Wasser erhitzt und wieder abgekühlt wird.

Da an der üblichen Ausführung colorimetrischer p_H-Bestimmungen in Proberöhren (Reagensgläsern) festgehalten wurde, tritt in diesem Zusammenhang auch die Frage auf, ob beim Erhitzen nicht geringe Mengen des Proberöhrenmaterials in Lösung gehen, welche den p_H-Wert des Wassers beeinflussen und somit eine Farbtonänderung bedingen

können. Deshalb wurden vergleichsweise Versuche in Proberöhren aus verschiedenem Material, und zwar aus geschmolzenem Bergkrystall (I), Jenaer Fiolaxglas (II) und Thüringer Glas (III) ausgeführt. Die Proberöhren wurden vor ihrer Verwendung gut gereinigt und mehrmals ausgekocht.

Das zur Verfügung stehende, im Großen destillierte Wasser, welches mit Methylrot eine orange Färbung ergab, wurde bis zur Rotfärbung mit Phenolphthalein mit $Ba(OH)_2$ versetzt, in einen oft ausgekochten Kolben aus Jenaer Geräteglas destilliert und in demselben während der Durchführung der Versuche aufbewahrt.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende, von Merck bezogene Indikatoren: Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau, Phenolrot, Kresolrot, Thymolblau, Kresolphthalein und Thymolphthalein. Von diesen Indikatoren wurden nach den Angaben von Kolthoff[1]) alkoholische Lösungen der nicht neutralisierten Indikatoren und außerdem (mit Ausnahme von Kresolphthalein und Thymolphthalein) nach den Angaben von W. M. Clark[2]) Lösungen der neutralisierten Indikatoren hergestellt, indem die Indikatoren mit der entsprechenden Menge 0,05 n-Natronlauge angerieben und dann in Wasser gelöst wurden. Sämtliche Lösungen waren 0,08%ig.

Die angewendeten Pufferlösungen wurden nach den Vorschriften von W. M. Clark und H. A. Lubs[3]) hergestellt.

a) Untersuchungen mit Lösungen der nicht neutralisierten Indikatoren.

Je 10 *ccm* destilliertes Wasser wurden mit 0,1 *ccm* Indikatorlösung versetzt, zum Sieden erhitzt, etwa 10—20 Sekunden leicht kochend erhalten und dann in fließendem Wasser rasch auf ungefähr 20° C abgekühlt, wobei jedes Schütteln der Flüssigkeit vermieden wurde, um zu verhindern, daß sich in derselben wieder größere Mengen von Luft lösen, da in diesem Fall die immer in der Luft enthaltene Kohlensäure den p_H-Wert und somit die Färbung des mit Indikator versetzten Wassers beeinflussen könnte. Inwieweit sich selbst bei vorsichtigem Abkühlen unter den vorliegenden Bedingungen ein Einfluß der Kohlensäure der Luft bemerkbar machen kann, wurde, wie später beschrieben werden soll, untersucht. Vorgreifend sei hier nur bemerkt, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die unten wiedergegebenen Ergebnisse nur unwesentlich durch die Kohlensäure der Luft beeinflußt wurden. Das Erhitzen und Wiederabkühlen wurde noch einige Male wiederholt.

[1]) a. a. O. S. 73.

[2]) Zit. nach J. M. Kolthoff, a. a. O. Vorschrift für Methylrot siehe E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Flüssigkeiten, S. 297 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **63**, 292 (1923).

[3]) Siehe J. M. Kolthoff, a. a. O. S. 142, 143; vergl. auch diese Ztschrft. **63**, 292 (1923).

Die bei etwa 20° C, bezw. 98° C auftretenden Färbungen wurden mit Pufferlösungen, welche mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators bei Zimmertemperatur versetzt waren, verglichen und als p_H-Werte der farbtongleichen Pufferlösungen festgehalten. Die Tab. 1 (S. 93) enthält die Mittelwerte aus zwei Bestimmungen, welche bis auf etwa 0,1—0,3 p_H-Einheiten übereinstimmten.

Vor allem wurde bei den Untersuchungen beobachtet, daß während des erstmaligen Erhitzens eine bedeutende Verschiebung der Färbung im Sinne einer Erhöhung des p_H-Wertes erfolgt; beim Abkühlen verschiebt sich die Färbung weiter im gleichen Sinn, sodaß nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen ein p_H-Wert erhalten wurde, der bedeutend höher war, als der in der ursprünglichen Flüssigkeit festgestellte.

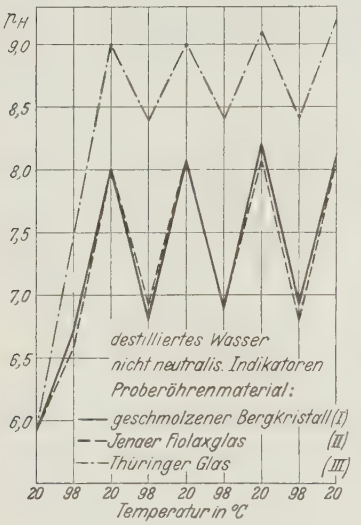


Abb. 9.
Mittelwerte der Tab. 1.

Dies ist aus Abb. 9, welche die in Tab. 1 angeführten Mittelwerte der mit den einzelnen Indikatoren beobachteten Werte graphisch darstellt, deutlich ersichtlich.

Diese Verschiebung der Färbung dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß während des Kochens die in der Flüssigkeit gelöste Luft und damit die immer in dieser vorhandene Kohlensäure ausgetrieben wird.

Während des ersten Erhitzens wurde nach etwa 10—20 Sekunden langem Kochen eine Färbung erhalten, welche bei weiterem Kochen annähernd erhalten blieb. Diese Färbung verschob sich während des nun folgenden Abkühlens, wie schon erwähnt, weiter im gleichen Sinne. Nach einigemal wiederholtem abwechselnden Erhitzen und Abkühlen wurden sowohl bei Siedetemperatur als auch bei 20° C die nach dem ersten Erhitzen und Abkühlen erhaltenen Färbungen annähernd wiedererhalten, wie auch aus Tab. 1 (S. 93) und Abb. 9 ersichtlich ist.

Die beim Erhitzen auf Siedetemperatur beobachtete Verschiebung der Färbung des mit Indikatorlösung versetzten, ausgekochten und wieder abgekühlten destillierten Wassers entspricht also in den untersuchten Fällen ungefähr derjenigen, welche mit Pufferlösungen bei einer p_H-Erniedrigung derselben um etwa 1,0 erhalten wird. Wie aus den mitgeteilten Zahlen außerdem hervorgeht, wurden in den Proberöhren aus geschmolzenem Bergkrystall und Jenaer Fiolaxglas ungefähr gleiche

Tabelle 1.

Färbungen, welche mit destilliertem Wasser, das mit Indikator versetzt war, in Proberöhren aus verschiedenem Material erhalten wurden. Angegeben als p_H-Werte von bei etwa 20° C mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators versetzten, farbtongleichen Pufferlösungen.

Proberöhrenmaterial: I = geschmolzener Bergkrystall
II = Jenaer Fiolaxglas
III = Thüringer Glas.

Lösungen von nicht neutralisierten Indikatoren.
Temperatur: Abwechselnd 20° C und 98° C.

Indikator (Umschlagsgebiet)		Temperatur (°C)									Anmerkung	
		20	98	20	98	20	98	20	98	20	G_u	G_o
Methylrot (4,2–6,3)	I	5,9									—	$\geqq 6{,}3$
	II	5,9										
	III	5,9										
Bromkresolpurpur (5,2—6,8)	I	5,8									—	$\geqq 6{,}8$
	II	5,8										
	III	5,8										
Bromthymolblau (6,0—7,6)	I		6,6	7,4	6,6	7,5	6,7	7,6	6,7	7,5	$\leqq 6{,}0$	$\geqq 7{,}6$
	II		6,5	7,2	6,8	7,5	6,7	7,5	6,7	7,5		
	III		7,2									
Phenolrot (6,8—8,4)	I		6,8	7,8	7,0	8,0	7,1	8,1	7,0	8,1	$< 6{,}8$	$> 8{,}4$
	II		6,9	7,8	6,8	7,9	7,0	8,0	6,9	8,0		
	III		7,6									
Kresolrot (7,2—8,8)	I			8,0		8,0		8,0		8,1	$< 7{,}2$	$> 8{,}8$
	II			7,9		8,0		8,1		8,0		
	III		7,8		8,4							
Thymolblau (8,0—9,6)	I			8,4		8,6		8,6		8,6	$< 8{,}0$	—
	II			8,5		8,6		8,6		8,5		
	III			8,9		8,9		9,0		9,0		
Kresolphthalein (8,2—9,8)	I			8,5		8,4		8,5		8,4	$< 8{,}2$	—
	II			8,4		8,4		8,3		8,5		
	III			9,0		9,1		9,1		9,3		
Thymolphthalein (9,3—10,5)	I										$< 9{,}3$	—
	II											
	III											
Mittelwerte	I	5,9	6,7	8,0	6,8	8,1	6,9	8,2	6,9	8,1		
	II	5,9	6,6	8,0	6,9	8,1	6,9	8,1	6,8	8,1		
	III	5,9	7,5	9,0	8,4	9,0	8,4	9,1	8,4	9,2		

[ ] = G_u = untere Grenze des Umschlagsgebietes.

[ ] = G_o = obere Grenze des Umschlagsgebietes.

Färbungen, in solchen aus Thüringer Glas höhere, also alkalischere Werte erhalten.

Tabelle 2.

Färbungen, welche mit destilliertem Wasser, das mit Indikator versetzt war, in Proberöhren aus verschiedenem Material erhalten wurden. Angegeben als p_H-Werte von bei 20° C mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators versetzten, farbtongleichen Pufferlösungen.

Proberöhrenmaterial: I = geschmolzener Bergkrystall,
II = Jenaer Fiolaxglas,
III = Thüringer Glas.

Lösungen von neutralisierten Indikatoren.

Temperatur: abwechselnd 20° C und 98° C.

Indikator (Umschlagsgebiet)		Temperatur (°C)									Anmerkung	
		20	98	20	98	20	98	20	98	20	G_u	G_o
Methylrot (4,2—6,3)	I	6,2									—	$\geqq$ 6,3
	II	6,2										
	III	6,2										
Bromkresolpurpur (5,2—6,8)	I	6,3									—	$\geqq$ 6,8
	II	6,3										
	III	6,3										
Bromthymolblau (6,0—7,6)	I	6,4	6,8		7,0		7,0		6,9		$\leqq$ 6,0	$\geqq$ 7,6
	II	6,4	6,8		7,0		6,9		6,9			
	III	6,4	7,4									
Phenolrot (6,8—8,4)	I		7,1		7,1		7,1		7,2		$\leqq$ 6,8	$\geqq$ 8,4
	II		7,1		7,1		7,0		7,2			
	III		7,8		8,2							
Kresolrot (7,2—8,8)	I			8,4		8,5		8,4		8,3	$\leqq$ 7,2	$\geqq$ 8,8
	II			8,3		8,3		8,3		8,2		
	III		7,8		8,0		8,2		8,3			
Thymolblau (8,0—9,6)	I			8,4		8,3		8,4		8,5	$\leqq$ 8,0	—
	II			8,4		8,4		8,3		8,6		
	III			8,8		8,9		9,1		9,0		
Mittelwerte	I	6,3	7,0	8,4	7,1	8,4	7,1	8,4	7,1	8,4		
	II	6,3	7,0	8,4	7,1	8,4	7,0	8,3	7,1	8,4		
	III	6,3	7,7	8,8	8,1	8,9	8,2	9,1	8,3	9,0		

⋯⋯ = G_u = untere Grenze des Umschlagsgebietes.
▭ = G_o = obere Grenze des Umschlagsgebietes.

Die „alkalischeren" Färbungen, welche in den Proberöhren aus Thüringer Glas erhalten wurden, dürften wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß dieses schon bei relativ kurze Zeit andauerndem

Erhitzen merkliche Mengen alkalisch reagierender Stoffe abgibt. Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse müssen Proberöhren aus Jenaer Fiolaxglas, welche denjenigen aus Bergkrystall gegenüber den Vorteil größerer Dünnwandigkeit aufweisen, als für die vorliegenden Untersuchungen am geeignetsten von den in Betracht gezogenen angesehen werden. Die Dünnwandigkeit der ersteren ermöglicht nämlich in denselben ein bedeutend rascheres Abkühlen der Flüssigkeit als in den dickwandigeren Proberöhren aus Bergkrystall.

Verschiedene Wiederholungen der Versuche mit anderen Proberöhren aus Jenaer Fiolaxglas und Thüringer Glas lieferten ähnliche Ergebnisse. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß in der verwendeten Proberöhre aus Bergkrystall eher etwas höhere (also alkalischere) p_H-Werte erhalten wurden, als in den Proberöhren aus Jenaer Fiolaxglas.

b) Untersuchungen mit Lösungen der neutralisierten Indikatoren.

Zur Kontrolle der mit den Lösungen nicht neutralisierter Indikatoren erhaltenen Ergebnisse, wurden auch analoge Versuche mit Lösungen von neutralisierten Indikatoren (und zwar Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau, Phenolrot, Kresolrot und Thymolblau) durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 2 (S. 94) als Mittelwerte aus zwei Bestimmungen wiedergegeben.

Wie die Werte der Tab. 2 (S. 94) zeigen, wurden mit den Lösungen der neutralisierten Indikatoren ähnliche Ergebnisse erhalten, wie früher mit den Lösungen der nicht neutralisierten Indikatoren.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, welche Farbtonänderungen auftreten, wenn unter beschriebenen Versuchsbedingungen mit Lösungen verschiedener Indikatoren versetztes destilliertes Wasser wiederholt auf Siedetemperatur erhitzt und vorsichtig wieder abgekühlt wird. Die bei 20° C und bei 98° C auftretenden Färbungen wurden mit Pufferlösungen, welche mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators bei Zimmertemperatur versetzt waren, verglichen und als p_H-Werte der farbtongleichen Pufferlösungen festgehalten.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Bei den Untersuchungen mit Lösungen der nicht neutralisierten Indikatoren wurde nach dem Auskochen der Luft und vorsichtigem Wiederabkühlen auf etwa 20° C beim Erhitzen auf Siedetemperatur eine Verschiebung der Färbung im Sinne einer Erniedrigung des p_H-Wertes beobachtet, welche ungefähr derjenigen entspricht, die mit Pufferlösungen bei einer p_H-Erniedrigung um etwa 1,0 erhalten wird. Beim Abkühlen verschob sich die Färbung wieder im gleichen Maß im umgekehrten Sinn. Nach einigemal wiederholtem Erhitzen und Wieder-

abkühlen wurden die erstmalig beobachteten Färbungen annähernd wiedererhalten.

2. Bei vergleichenden Untersuchungen in Proberöhren aus verschiedenem Material wurden diese Ergebnisse in allen verwendeten Proberöhren im wesentlichen wiedererhalten. Solche aus Jenaer Fiolaxglas werden als für die vorliegenden Untersuchungen am geeignetsten bezeichnet.

3. Mit den Lösungen der neutralisierten Indikatoren durchgeführte analoge Untersuchungen ergaben im wesentlichen ähnliche Resultate, wenn auch die erhaltenen Werte etwas abweichend (im allgemeinen alkalischer) waren.

Aus der Textilforschungsanstalt Reichenberg.

Über die Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 10. Juni 1933.]

Die von B. Tollens[1]) zur Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen vorgeschlagene Farbenreaktion beruht auf der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sich die zu diesen beiden Kategorien gehörenden Zucker durch starke Säuren zersetzen lassen.

Die Untersuchungen von B. Tollens und A. v. Grote[2]), von A. v. Grote, E. Kehrer und B. Tollens[3]), von C. Wehmer und B. Tollens[4]), von M. Conrad und M. Gutzeit[5]) und von anderen haben tatsächlich bewiesen, daß sich die Kohlenhydrate durch Einwirkung von starken Säuren zersetzen, und zwar unter Bildung von Humussubstanzen, von Lävulinsäure, Ameisensäure, Furfurolabkömmlingen usw. und unter gleichzeitiger Braunfärbung der Masse. Während eine solche Zersetzung bei Fructose und bei den Zuckern, die wie die Saccharose, Fructose enthalten, ziemlich leicht eintritt, erfolgt sie hingegen nicht so leicht bei Glucose, Galactose und bei den dieselben enthaltenden Disacchariden, wie z. B. der Lactose. Tollens[6]) machte deshalb den Vorschlag, die

---

[1]) Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden II, S. 92 (1909).

[2]) Ann. der Chem. **175**, 181 (1875); vergl. diese Ztschrft. **60**, 457 (1921).

[3]) Ann. der Chem. **206**, 207, 226 (1881).

[4]) Ann. der Chem. **243**, 314 (1888).

[5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 2569 (1886); vergl. diese Ztschrft. **60**, 458 (1921).

[6]) a. a. O.

Saccharose und die Fructose von der Lactose und von der Glucose zu unterscheiden, indem man an den Wänden des die Zuckerlösung enthaltenden Reagensröhrchens einige *ccm* konz. Schwefelsäure hinablaufen läßt, sodaß sich die beiden Flüssigkeiten nicht vermischen. In Gegenwart von Fructose oder Saccharose färbt sich die Berührungszone braun, während sie farblos bleibt, wenn nur Glucose oder Lactose vorhanden ist.

Ich habe versucht, mich in einigen Fällen einer solchen Reaktion zur Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen zu bedienen, ohne jedoch befriedigende Ergebnisse zu erzielen, indem die Reaktion oft auch bei Nichtvorhandensein von Keto-Hexosen positiv war, besonders in Gegenwart von Galactose, die Tollens bei Darlegung seiner Reaktion nicht berücksichtigt[1]), und die, wie ich zeigen werde, sich leichter zersetzt als die andern Aldo-Hexosen.

Dies erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daß wegen Mangel an wirklich prinzipiellen Unterschieden zwischen den Keto- und Aldo-Hexosen sich die Erkennung der beiden Zuckerarten im allgemeinen auf die verschiedene Weise stützt, in der sich die Zucker der beiden Kategorien gewissen Reagenzien gegenüber verhalten. Obwohl nämlich die zu Analysezwecken angewendete Methode für beide Klassen von Verbindungen im Prinzip identisch ist, erhält man die gleichen Resultate, die als Diagnosemittel dienen, unter anderen Bedingungen. Daraus folgt nun zur Erzielung brauchbarer Daten die Notwendigkeit, unter ganz bestimmten, leicht herzustellenden Bedingungen aufs genaueste zu arbeiten, und zwar hinsichtlich aller jener Faktoren, die den Verlauf der Reaktion irgendwie beeinflussen können.

Im besonderen uns interessierenden Falle findet die Zersetzung der Zucker durch die Säuren sowohl bei den Keto- wie auch bei den Aldo-Hexosen statt, doch bei ersteren leichter. Indessen hängt, wie dies vorauszusehen war und wie es die nachstehend von mir dargelegten Beobachtungen beweisen, die Geschwindigkeit, mit der eine solche Zersetzung vor sich geht und mit der dann die Braunfärbung der Lösung auftritt, nicht allein von der besonderen Natur des untersuchten Zuckers ab, sondern auch von dessen Menge, von der Natur und Konzentration der Säure, von der Temperatur, bei der die Zersetzung stattfindet, und von der Art und Dauer des Erhitzens. Alle diese Umstände muß man genau in Betracht ziehen, wenn man die Reaktion zu analytischen Zwecken verwerten will. Es ist deshalb klar, daß die Reaktion in der allgemeinen, von Tollens angegebenen Form nicht zu ganz sicheren Ergebnissen führen konnte, und ich habe mir deshalb vorgenommen,

[1]) In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., I, S. 923 (1918) wird unter Bezugnahme auf die Tollenssche Reaktion hingegen auch die Galactose unter den Aldo-Hexosen angeführt, die sich auf diese Weise von den Keto-Hexosen unterscheiden lassen.

festzustellen, unter welchen Versuchsbedingungen die Zersetzung der Keto- und der Aldo-Hexosen durch Säureeinwirkung zu ihrer qualitativen Erkennung verwendet werden kann.

Da bei Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Zuckerlösung sogleich ein beträchtlicher, nicht leicht abzuschätzender Temperaturanstieg erfolgt, habe ich an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure verwendet und die Versuche bei den Keto-Hexosen auf Fructose und Saccharose und bei den Aldo-Hexosen auf Glucose, Galactose und Lactose ausgedehnt.

Zuerst habe ich besonders den Einfluß berücksichtigt, den die Konzentration der benutzten Säure auf das Erscheinen einer erkennbaren Färbung ausübt. In der Reihe der gemachten Beobachtungen habe ich so festgestellt, daß man für jede Konzentration der Säure stets ein Mindestquantum von Keto-Hexose bestimmen kann, bei welchem, nachdem es bis zum Siedepunkt erhitzt worden ist, dann beim Abkühlen eine wahrnehmbare Färbung auftritt, und ferner ein Höchstquantum von Aldo-Hexose, unterhalb dessen die Färbung dagegen nicht stattfindet. Die Mindestmenge von Keto-Hexose, bei der noch eine erkennbare Färbung auftritt, nimmt an absolutem Wert zu, je mehr die Konzentration der Säure abnimmt, und dementsprechend erhöht sich, jedoch in stärkerem Maße, das Höchstquantum von Aldo-Hexose, unterhalb dessen keine Färbung stattfindet. Zur analytischen Verwendung ist es deshalb nötig, die Säurekonzentration so zu wählen, daß sich die Deutlichkeit der Reaktion mit der Empfindlichkeit gegen kleine Mengen von Keto-Hexosen vereinbaren läßt.

Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Gültigkeitsgrenzen der Reaktion geht klar aus den weiter unten von mir angegebenen Resultaten hervor, die ich erhalten habe, indem ich den Versuch mit konz. Salzsäure D 1,18 und mit Salzsäure D 1,09 (1 Teil Salzsäure D 1,18 und 1 Teil Wasser) ausführte. Setzt man zu 1 *ccm* einer $4^0/_{00}$igen Lösung der verschiedenen Zucker 5 *ccm* Salzsäure D 1,18 hinzu und erhitzt bis zum Siedepunkt, so erscheint nach dem Abkühlen bei Fructose und Saccharose eine deutliche rötlichbraune Färbung, während die Flüssigkeit bei Lösungen von Glucose, Galactose und Lactose farblos bleibt. Die Färbung tritt noch bei 1 *ccm* einer $0{,}5^0/_{00}$igen Lösung von Fructose und einer $1^0/_{00}$igen Lösung von Saccharose ein, und bei den Aldo-Hexosen bleibt die Lösung ungefärbt, so lange die Konzentration nicht $4^0/_{00}$ bei Galactose, $8^0/_{00}$ bei Lactose und $10^0/_{00}$ bei Glucose überschreitet. Wenn man Salzsäure D etwa 1,09 verwendet, bis zum Siedepunkt erhitzt und dann abkühlen läßt, so erscheint nach gänzlicher Abkühlung eine Färbung, die noch bei 1 *ccm* einer $1^0/_{00}$igen Lösung von Fructose und einer $2^0/_{00}$igen Lösung von Saccharose deutlich zu erkennen ist. Bei den Aldo-Hexosen tritt jedoch keine Färbung ein, so lange die Konzentration schwächer ist als 4% bei Galactose, als 10% bei Glucose und als 14% bei Lactose.

Für die praktische Anwendung erhält man die besten Resultate mit Säure von D 1,09.

Daraufhin habe ich versucht, zu bestimmen, innerhalb welchen Zeitraumes und in Gegenwart welcher Zuckermengen die Färbung bei einer gewissen Temperatur und bei Verwendung einer Säure von bestimmter Konzentration auftritt. Auf Grund der angestellten Versuche bin ich zu dem Schlusse gelangt, daß die Färbung bei Keto-Hexosen stets früher erfolgt als bei Aldo-Hexosen, daß jedoch mit Erhöhung der Temperatur, bei der man die Reaktion vor sich gehen läßt, die zum Erscheinen der Färbung erforderliche Zeit eine kürzere wird, und daß auch das Zeitintervall zwischen dem Auftreten der Färbung durch Keto-Hexosen und der durch Aldo-Hexosen abnimmt. Mit dem Sinken der Temperatur hingegen nehmen diese Werte zu, doch ist die Reaktion weniger deutlich, da die Stärke der Färbung mit der Zeit so langsam zunimmt, daß es sehr schwer, ja, fast unmöglich ist, den Augenblick zu erfassen, wo sie beginnt. Hingegen verstärkt sich bei höheren Temperaturen die Färbung ziemlich rasch und erreicht binnen kurzem eine solche Stärke, daß sie leicht zu erkennen ist. Wenn man nämlich ein Reagensröhrchen, enthaltend 1 *ccm* einer $1^0/_{00}$igen Lösung von Fructose und 5 *ccm* konz. Salzsäure D 1,18 bei einer Temperatur von 60^0 in ein Wasserbad hält, so stellt sich innerhalb 8 Minuten eine deutliche Färbung ein, während 1 *ccm* einer 10%igen Glucoselösung unter denselben Bedingungen erst gegen die 15. Minute eine erkennbare Färbung aufweist. Bei gleichen Versuchsbedingungen, aber bei 70^0, erscheinen die nämlichen Färbungen für Fructose innerhalb 4 Minuten und für Glucose nach der 6. Minute, und bei 80^0 innerhalb 2 Minuten, bezw. nach der 3. Minute. Die gleichen Resultate gelten bei den verschiedenen Temperaturen für die Saccharose in $2^0/_{00}$iger Lösung, für die Galactose in 4%iger und für Lactose in 14%iger Lösung. In der Praxis erzielt man die besten Ergebnisse bei einer Temperatur von 70^0.

Bei allen diesen Versuchen erscheint zuerst eine Rosafärbung, die, wenn man bis zum Siedepunkt erhitzt, mit zunehmender Konzentration des Zuckers in Braun übergeht oder bei gleicher Zuckerkonzentration nach längerem Erhitzen in den bei Temperaturen unterhalb 100^0 vorgenommenen Versuchen braun wird.

Aus den angeführten Daten erhellt, daß die Mindestmenge von erkennbarer Saccharose stets das Doppelte der Fructosemenge beträgt, wie dies schon R. Ofner[1]) für die Reaktion von Th. Seliwanoff[2]) (Salzsäure und Resorcin) festgestellt hatte, und wie leicht verständlich ist, wenn man bedenkt, daß 2 Teile Saccharose bei vollständiger Hydrolyse

[1]) Chem. Ztg. **53**, 682 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 98 (1930).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 181 (1887); vergl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894).

1 Teil Fructose liefern können. So ergibt sich aus demselben Grunde, daß das Höchstquantum von Lactose, bei dem keine Färbung auftritt, nur so lange doppelt so groß ist wie die entsprechende Galactosemenge, als man die schwachen Konzentrationen in Betracht zieht, auf die sich die Verwendung von Salzsäure D 1,18 beschränkt. Unter diesen Umständen kann man in der Tat annehmen, daß die Hydrolyse der Lactose praktisch eine vollständige ist. Bei Säure mit D 1,09 oder in den bei Temperaturen von weniger als 100° vorgenommenen Versuchen ist der Lactosegehalt, unterhalb dessen die Färbung nicht auftritt, hingegen viel höher als der darin enthaltenen Galactosemenge entspricht, und dies läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß die kurze Dauer des Erhitzens bis zum Sieden in dem einen Falle, oder die Zeit des Eintauchens in das heiße Bad im anderen Falle, nicht genügen, um die Hydrolyse von solchen Lactosemengen vollständig zu machen, die etwa 17,5mal so groß sein können wie das Höchstquantum, mit dem man unter Benutzung von Säure D 1,18 experimentieren kann.

Für die Aldo-Hexosen beweist die Gesamtheit der angestellten Beobachtungen, daß die Galactose am leichtesten zersetzbar ist und daher die Konzentrationsgrenzen, die es gestatten, auf diesem Wege in deren Gegenwart die Keto-Hexosen zu erkennen, weniger weit gezogen sind. Wenn man das etwaige Vorhandensein der Galactose in einer Zuckermischung in Betracht ziehen muß, so wird deshalb die Höchstkonzentration der andern Aldo-Hexosen, in deren Gegenwart der Versuch ausgeführt werden kann, auf $4^0/_{00}$ bei Säure von D 1,18, und auf 4% in den andern Fällen beschränkt, während dagegen, wenn Anlaß vorliegt, deren Anwesenheit auszuschließen, wie dies praktisch bei einer großen Anzahl von Fällen vorkommt, die Aldo-Hexosen dann in einer Menge von $8^0/_{00}$, bezw. von 10% vorhanden sein können.

Hinsichtlich der Reaktionsempfindlichkeit ist zu bemerken, daß bei Anwesenheit von Salzsäure D 1,18 die Empfindlichkeit für Fructose und Saccharose eine größere ist als in den andern Fällen, daß aber die Gültigkeitsgrenzen der Reaktion zur Erkennung der Keto- in Gegenwart von Aldo-Hexosen recht knapp bemessen sind — 1 Teil Fructose auf 20 Teile Glucose oder 16 Teile Lactose oder 8 Galactose, und 1 Teil Saccharose auf 10 Teile Glucose oder 8 Teile Lactose oder 4 Teile Galactose — und viel enger gezogen als die, welche bei Anwendung von Salzsäure D 1,09 und bei Erhitzen bis zum Siedepunkt gelten, oder wenn man im Wasserbad bei 70° arbeitet. Unter diesen Bedingungen ist es in der Tat möglich, 1 Teil Fructose oder 2 Teile Saccharose in Gegenwart von 100 Teilen Glucose oder 140 Teilen Lactose oder 40 Teilen Galactose zu erkennen, was in den meisten Fällen in Anbetracht dessen, daß man es in der Praxis selten mit Galactose zu tun hat, mehr als ausreichend ist.

Für die praktische Anwendung, wenn man über Zucker oder Zuckermischung in festem Zustand verfügt, wird man eine Lösung von schwächerer Konzentration als $8^0/_{00}$ oder 10% herstellen können, je nach der verfügbaren Menge und der Art und Weise, wie man den Versuch ausführen will. Wenn man hingegen schon fertige Zuckerlösungen zur Verfügung hat und deren Dichte und daraufhin die annähernde Konzentration bestimmen kann, so wird es im allgemeinen zweckmäßig sein, die Säure D 1,09 zu verwenden — denn der Konzentration von $8^0/_{00}$ entspricht bei $17{,}5^0$ die Dichte von 1,003, die sich nicht immer mit der gebührenden Genauigkeit abschätzen läßt — und gegebenenfalls die Konzentration auf den gewünschten Wert zu bringen, indem man berücksichtigt, daß die Zuckerlösungen einer Konzentration von weniger als 10% bei $17{,}5^0$ eine Dichte von noch nicht 1,040 aufweisen.

Ich beabsichtige, bald Untersuchungen über die etwaige Verwendungsmöglichkeit dieser Reaktion zur Analyse einiger Lebensmittel vorzunehmen.

Turin, Laboratorium für Warenkunde der Kgl. Handelshochschule.

Über die Schwefelbestimmung in Sphalerit und in anderen Mineralien.

Von

Dr. M. Hegedüs.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Petrus-Pázmány-Universität zu Budapest.

[Eingegangen am 19. Juni 1933.]

Von allen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Mineralien auf nassem Weg hat sich das für Pyrit durch L. W. Winkler[1]) ausgearbeitete Verfahren am besten bewährt. L. W. Winkler[2]) schließt das Mineral mit Königswasser (Mischungsverhältnis 3 HNO_3:1 HCl) auf und bestimmt die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Aufschließung des Pyrits unter beständigem Kühlen vor sich geht, um das Ausscheiden elementaren Schwefels zu verhindern. Bei anderen Mineralien tritt trotz größter Behutsamkeit fast immer eine Ausscheidung von Schwefel auf. Der Schwefel schmilzt und ballt sich (auf dem Wasserbad) zu kleinen Kugeln zusammen, welche den verschiedenen Oxydationsmitteln äußerst hartnäckig widerstehen. Die vollständige Lösung der untersuchten Probe

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 281 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 238 (1918).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 251 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 234 (1918).

nimmt bei Pyrit 10—15 Minuten in Anspruch, bei anderen Mineralien dagegen kann sie einige Tage lang dauern. Es wurde z. B. vom Verfasser gefunden, daß von einem Sphalerit, dessen Schwefelgehalt sich zu 33,64% ergab, nach 1stündigem Digerieren auf dem Wasserbad erst 14,38%, nach 6 Stunden 22,83%, nach 18 Stunden 32,30% Schwefel in Lösung gegangen waren und das vollständige Auflösen erst nach mehr als 24 Stunden erfolgte, wobei ein fortwährendes Erneuern des Oxydationsmittels notwendig war (Tabelle II, S. 106).

Es war also wünschenswert, eine Arbeitsmethode zu finden, welche in solchen Fällen die Vorteile der Winklerschen Sulfatbestimmungsmethode mit rascher Ausführbarkeit des Lösungs- und Aufschließvorganges vereinigt und dadurch das Verfahren auf andere schwefelhaltige Mineralien auszudehnen gestattet.

Zu diesem Zweck wurde reines Brom als Lösungs- und Oxydationsmittel zur Hilfe herangezogen[1]).

Das feingepulverte Mineral wurde mit Königswasser (3 HNO_3 : 1 HCl) übergossen und nach Ausscheidung des Schwefels abgekühlt. Durch tropfenweise zugefügtes Brom wurde der Schwefel zu einem dunklen Tropfen gelöst, und es blieb, nachdem der Bromüberschuß auf dem Dampfbad verflüchtigt worden war, kein unoxydierter Schwefel zurück. Dennoch war es angezeigt, nach der Auflösung des Schwefels noch einige Minuten zu warten, da bei zu schnellem Arbeiten die Oxydation nicht vollständig war.

Es erhob sich nun die Frage, ob nicht bei beiden Verfahren ein Verlust an Schwefel durch Bildung und etwaige Verflüchtigung von SCl_2 und SBr_2 auftrete[2]).

Um diese Frage zu beantworten, wurden quantitative Versuche mit reinem Schwefel ausgeführt. Bei den Untersuchungen gelangte Schwefel purissimum Merck zur Anwendung, welcher in Chloroform pro narcosi Pictet gewaschen, im Luftstrom getrocknet und in einem mit frisch

[1]) Von all den Methoden, welche bei der Oxydation schwefelhaltiger Mineralien in den Oxydationsmittel-Gemischen Brom verwenden, ist jene von F. G. Hawley (Engin. Mining Journ. **105**, 385 (1918); vergl. diese Ztschrft. **86**, 464 (1931) an erster Stelle zu erwähnen. Die Oxydation des Minerals wird in einer konzentrierten Lösung von $KClO_3$($NaClO_3$) ausgeführt, welcher auch Essigsäure und Brom zugefügt werden. Brom dient dabei hauptsächlich dazu, um der schnellen Verflüchtigung der Essigsäure vorzubeugen. Die Methode ist rasch ausführbar, ist aber wegen der Gegenwart von großen Mengen verschiedener Alkalisalze für eine genaue Sulfatbestimmung ungeeignet.

[2]) Die Verbindung SBr_2 ist in der Literatur als eine orangerote, ohne Zersetzung undestillierbare Flüssigkeit gekennzeichnet, doch sind die diesbezüglichen Angaben ziemlich mangelhaft. Deshalb wurde eine genaue Untersuchung als notwendig erachtet.

geglühtem Kalk beschickten Exsiccator aufbewahrt wurde. Zu den Versuchen wurden je etwa 15—20 *cg* Schwefel in Kolben[1]) mit verengtem Hals eingewogen und mit 10 *ccm* Königswasser (3 HNO_3:1 HCl) übergossen. Dann wurde tropfenweise, unter beständigem Umrühren, so viel Brom hinzugefügt, daß der Schwefel zu einem dunklen Tropfen gelöst war. Danach wurde das Gemisch auf kurze Zeit beiseite gestellt. Die einigemal umgerührte Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbad erwärmt, um das überschüssige Brom und die Hauptmenge der von dem Königswasser herrührenden Nitrosedämpfen zu entfernen. Um Verluste durch Dampfströmung zu vermeiden, hat es sich als ratsam erwiesen, den Kolbenhals mit einem Stopfen von Glaswolle zu versehen[2]). Als sich keine braunen Nitrosedämpfe mehr bildeten, wurde der Kolben vom Bad genommen, der Glaswattebausch mit 10 *ccm* n-Salzsäure durchgespült, entfernt und der Kolbeninhalt in eine Glasschale übergeführt. Auf dem Wasserbad wurde die Lösung fast zur Trockne eingedampft. Um etwa gebildete Nitrosylschwefelsäure zu zerstören, wurde die zurückgebliebene Schwefelsäure mit 20 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und abermals eingedampft. Der mit destilliertem Wasser verdünnte Abdampfrückstand wurde durch einen Wattebausch in einen Meßkolben filtriert, wo er auf 100 *ccm* ergänzt wurde. Die gebildete Schwefelsäure wurde nach L. W. Winklers Arbeitsverfahren bestimmt, und zwar in Lösungsanteilen von je 25 *ccm*.

Die Ergebnisse von 6 Schwefelbestimmungen sind in dem Absatz B der Tabelle I (S. 104) zusammengefaßt. Von jeder Schwefelsäurelösung wurden drei Proben entnommen; aus dem Mittelwert der drei Versuche wurde die Menge der gebildeten Schwefelsäure, bezw. des gefundenen Schwefels berechnet.

Die Menge des auf dem Wasserbad verflüchtigten Schwefels wurde festgestellt und zur Verbesserung benutzt. Der Schwefelsäureverlust, welcher unter den angegebenen Bedingungen bei einer etwa 45—60 *cg* H_2SO_4 enthaltenden Lösung auftritt, ergab sich in drei Parallelversuchen zu 1,8 *mg*, entsprechend 0,6 *mg* S[3]). Der Mittelwert der sechs Versuche ergibt einen Verlust von etwa 0,3% Schwefel.

Gleichzeitig wurden zum Vergleich drei Versuche mit Hilfe von reinem Königswasser (3 HNO_3:1 HCl) ohne Brom ausgeführt. (Tabelle I, A.) Der Verlust ergab sich hier zu 0,6% Schwefel.

Es durfte also angenommen werden, daß der Verlust in beiden

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 281 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 238 (1918).

[2]) Winkler benutzt Watte, was hier jedoch wegen der Bromdämpfe nicht möglich ist.

[3]) Alkalisches Eintrocknen oder Neutralisieren hat sich im Laufe der äußerst genauen Versuche als viel komplizierter erwiesen, als die Feststellung des Verbesserungswertes.

Fällen durch Bildung und Verflüchtigung von SCl_2 entsteht. Auch wäre damit leicht zu erklären, warum der Verlust in Gegenwart von Brom, das heißt beim rascheren Arbeiten, kleiner war.

Um dem Schwefelverlust, welcher durch Bildung von SCl_2 entsteht, vorzubeugen, wurden im folgenden anstatt Königswasser nur konz. Salpetersäure (D 1,315) und Brom verwendet. (Tabelle I, C.) Da bei diesen Versuchen der Schwefelverlust praktisch unbedeutend war, wurden bei der Ausarbeitung der Methode konz. Salpetersäure und Brom als Lösungs- und Oxydationsmittel bevorzugt.

Tabelle I.
Schwefelbestimmungen.

Einwage *g* S	Gefunden *g* S	Δ *mg*	Δ *mg* Corr.	Δ %
		A. 3 $HNO_3 + HCl$		
0,1939	0,1921	— 1,8	— 1,2	— 0,63
0,1789	0,1772	— 1,7	— 1,1	— 0,61
0,1679	0,1663	— 1,6	— 1,0	— 0,59
			Mittelwert:	**— 0,60**
		B. 3 $HNO_3 + HCl + Br_2$		
0,1907	0,1896	— 1,1	— 0,5	— 0,26
0,1874	0,1861	— 1,3	— 0,7	— 0,37
0,1690	0,1676	— 1,4	— 0,8	— 0,47
0,1688	0,1685	— 0,3	+ 0,3	+ 0,17
0,1675	0,1663	— 1,2	— 0,6	— 0,35
0,1447	0,1438	— 0,9	— 0,3	— 0,21
			Mittelwert:	**— 0,29**
		C. $HNO_3 + Br_2$		
0,1822	0,1822	± 0,0	+ 0,6	+ 0,33
0,2018	0,2010	— 0,8	— 0,2	— 0,10
0,1812	0,1808	— 0,4	+ 0,2	+ 0,11
0,1717	0,1705	— 1,2	— 0,6	— 0,35
0,1510	0,1502	— 0,8	— 0,2	— 0,13
0,1271	0,1267	— 0,4	+ 0,2	+ 0,16
			Mittelwert:	**+ 0,02**

Das verschiedene Verhalten der Sulfidmineralien, sogar der einzelnen Mineralexemplare derselben Art, hat eine lange Reihe von Versuchen notwendig gemacht, um dadurch ein allgemeines Arbeitsverfahren angeben zu können.

Die Methode, nach welcher schwefelhaltige Mineralien ohne Schwefelverlust in kurzer Zeit in Lösung zu bringen sind, um in derselben die Sulfatbestimmung nach Winkler ausführen zu können, ist im folgenden geschildert.

Die etwa 40—50 *cg* betragende feingepulverte Mineralprobe wird in einen Kolben mit verengtem Hals eingewogen. 20 *ccm* konz. Salpetersäure werden in einem mit Glasstöpsel versehenem Meßcylinder mit 1—2 Tropfen Brom durchgeschüttelt und durch einen Trichter in den Kolben gegossen. Hat sich die Flüssigkeit während der Reaktion erwärmt, so muß sie, indem man den Kolben in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale stellt, auf Zimmertemperatur (nicht eiskalt) abgekühlt werden. Aus einer Tropfflasche wird unter beständigem Umschütteln, tropfenweise Brom in den Kolben gebracht. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß eine genügende Menge Brom angewendet wird; der Schwefel enthaltende Bromtropfen soll nicht hell rötlich, sondern dunkel braunfarbig sein. Ist das nicht der Fall, so fügt man noch 1—2 Tropfen zu. Ein Überschuß an Brom schadet nicht, ist aber überflüssig.

Hierauf wird der Kolben 10—12 Minuten lang beiseite gestellt. Um Unannehmlichkeiten durch etwa ausströmende Brom- und Nitrosedämpfe zu vermeiden, wird der Kolben mit verengtem Hals mit einem kleinen Aufsatz (Abb. 10) versehen, dessen Ableitungsrohr in ein mit konz. Ferrosulfatlösung gefülltes Glaseimerchen mündet. Brom, wie auch Nitrosedämpfe werden absorbiert und während des ganzen Vorganges ist kein unangenehmer Geruch zu verspüren. Der Zweck der kleinen, kugelförmigen Erweiterung des Ableitungsrohres ist, das Einsaugen von Ferrosulfatlösung, das durch im Kolbeninnern etwa auftretende Druckveränderungen verursacht werden könnte, zu verhindern. Nachdem 10—12 Minuten verstrichen sind, wird der Kolbeninhalt durch Umschwenken 1 Minute lang umgerührt[1]). Nun kann der Aufsatz entfernt werden; mit einem Stopfen Glaswolle[2]) im Hals wird der Kolben auf das Wasserbad gestellt. Hiermit ist die Aufschließung des Minerals bereits beendet. In wenigen Minuten entweichen das Brom und die Hauptmasse der Nitrosedämpfe. Nun kann der Kolbeninhalt in eine Glasschale gebracht werden, nachdem der Wattepfropfen mit 10 *ccm* verdünnter Salzsäure auf übliche Weise

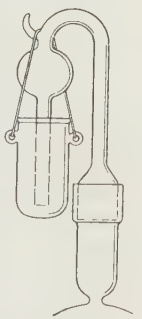


Abb. 10.

[1]) Hat sich alles Brom, ohne Schwefel zurückzulassen, verflüchtigt, so ist das Umrühren freilich unnötig. Wenn aber der überbleibende Bromtropfen sich aufgehellt, oder Schwefel sich ausgeschieden hat, so werden der Flüssigkeit vor dem Umschwenken noch 1 – 2 Tropfen Brom zugefügt. Das ist aber ein seltener Fall.

[2]) Bei Analysen, welche sich nicht bloß auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes beschränken, ist es erwünscht, die Glaswolle vor dem Gebrauch mit verdünnter Salzsäure auszuwaschen, um Eisenverunreinigungen zu entfernen. Anstatt Glaswolle zu gebrauchen, ist es bei Rückstandsbestimmungen zweckmäßiger, den Kolben schief auf das Wasserbad zu stellen, damit keine Anteile der spröden Glasfasern zur Gangart gelangen.

ausgewaschen worden ist. Im übrigen wird nach Winkler verfahren.

Es wurden drei Versuche aus demselben feingepulverten Sphaleritmuster nach dem oben angegebenen Verfahren ausgeführt (B), sowie zum Vergleich, ein Versuch nach dem alten Königswasserverfahren (A) (siehe Tab. II). Die abgewogenen Sphaleritproben betrugen der Reihe nach B 0,4937 *g*, 0,4914 *g*, 0,4929 *g* und nach A 0,4738 *g*. Die in der Glasschale eingetrocknete Salzmasse wurde in 20 *ccm* n-Salzsäure gelöst; die Lösung wurde durch einen Wattebausch in einen geeichten Meßkolben gebracht und mit 4 *g* NH_4Cl und 2 *g* $NH_2OH \cdot HCl$ (um bei der Sulfatbestimmung die störende Wirkung des Eisens zu vermeiden) zu 100 *ccm* ergänzt. Aus jeder Stammlösung gelangten drei Anteile zu je 25 *ccm* zur Sulfatbestimmung. Die Mittelwerte der drei Parallelversuche stimmen untereinander bis auf 0,07%. Die Vergleichsanalyse ergibt einen etwas niedrigeren Wert, doch ist dies ohne praktische Bedeutung.

Tabelle II.

S-Bestimmung in Sphalerit.

A. Aufschluß mit Königswasser.

Sphalerit-Einwage *g*	S in Lösung %	Lösungsdauer Stdn.[1])
	3 HNO_3 + HCl	
0,4634	14,38	1
0,5004	22,83	6
0,5061	32,30	18

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %	
	Stammlösung 0,4738 *g* zu 100 *ccm*		
0,11875	0,2899	33,54	nach 24 Stdn.
0,11875	0,2908	33,63	
0,11875	0,2907	33,62	
Mittelwert: 0,11875	0,2905	**33,58**	

B. Aufschluß mit $HNO_3 + Br_2$.

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
	Stammlösung 0,4937 *g* zu 100 *ccm*	
0,12343	0,3031	33,73
0,12343	0,3024	33,65
0,12343	0,3026	33,67
Mittelwert: 0,12343	0,3027	**33,69**

[1]) Vorversuche über die Lösungsdauer bei dem Königswasseraufschluß.

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
Stammlösung 0,4914 *g* zu 100 *ccm*		
0,12285	0,3008	33,63
0,12285	0,3009	33,64
0,12285	0,3008	33,63
Mittelwert: 0,12285	0,3008	**33,63**
Stammlösung 0,4929 *g* zu 100 *ccm*		
0,12323	0,3017	33,60
0,12323	0,3013	33,54
0,12323	0,3027	33,69
Mittelwert: 0,12323	0,3019	**33,62**

Nach den Versuchen mit reinem Schwefel hätte man darauf gefaßt sein müssen, einen größeren Unterschied zwischen den auf verschiedene Art ausgeführten Analysen zu finden, und zwar etwa 0,2%. Daß das nicht der Fall ist, erklärt sich leicht aus der Tatsache, daß die Winklersche Analysenmethode bei demselben Pyritpulver eine Differenz von etwa 0,25% zwischen zwei Parallelversuchen gestattet, und somit könnte nur der Mittelwert einer größeren Reihe von Analysen einen sicheren, mit dem neuen Verfahren vergleichbaren Wert ergeben.

Außer den angeführten Sphaleritanalysen wurden einzelne Schwefelbestimmungen zweier Bornite (27,95%; 28,09%) ausgeführt (s. Tab. III).

Tabelle III.

Bornit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
Buntkupferkies (Bornit) I		
Stammlösung 0,4818 *g* zu 100 *ccm*		
0,12045	0,2450	27,94
0,12045	0,2457	28,02
0,12045	0,2446	27,89
Mittelwert: 0,12045	0,2451	27,95
Buntkupferkies (Bornit) II		
Stammlösung 0,4971 *g* zu 100 *ccm*		
0,12428	0,2547	28,15
0,12428	0,2541	28,08
0,12428	0,2537	28,04
Mittelwert: 0,12428	0,2542	28,09

Da dem Mineralchemiker in der Praxis meistens nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung stehen, hat es sich als

ratsam erwiesen, die Schwefelbestimmungsmethode auch für kleinere Mineralproben geeignet zu gestalten. Zu diesem Zweck wurde Winklers „Schnellverfahren" herangezogen[1]).

Im allgemeinen arbeitet die Schnellmethode mit dem fünften Teil der bei dem Präzisionsverfahren angewendeten Substanz und Reagenzien. Der 100 *ccm*-Kolben wurde zu diesem Zweck durch einen ähnlichen, kleineren, von etwa 30—40 *ccm* Inhalt ersetzt. Die Einwage für die Stammlösungen betrug etwa 8—10 *cg*; da bei den einzelnen Sulfatbestimmungen mit $^1/_5$ der Lösung gearbeitet wurde, gelangten zur Bestimmung etwa 16—20 *mg* Substanz. Zum Auflösen wurden 4—5 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,135) verwendet.

Winklers Schnellverfahren betont die rasche Ausführbarkeit der Methode, wobei sie bis auf $1-\frac{1}{2}\%$ verläßlich ist. Zu mineralogischen Zwecken hat es sich als zweckmäßiger erwiesen, auf Kosten der Arbeitsdauer die Genauigkeit des Verfahrens zu erhöhen. Der mit Watte beschickte leere, sowie auch der den Niederschlag enthaltende Kelchtrichter soll nach angegebener Art[2]) 30 Minuten im Luftstrom getrocknet werden, nicht 5 Minuten, wie es Winkler vorschreibt. Auch ist es ratsam, in beiden Fällen den Kelchtrichter vor dem Wägen noch über Nacht in einen mit $CaCl_2 . 6\,H_2O$ beschickten Exsiccator zu stellen. Die Differenz kann bei einem $BaSO_4$-Niederschlag von etwa 40—50 *mg* einen Wert von 0,6—0,7 *mg* betragen.

Ferner hat es sich erwiesen, daß, wenn in der Lösung Zink neben Eisen bestimmt werden soll, das Waschen mit 10 *ccm* warmem Wasser nicht genügt, sondern es müssen den ersten 5 *ccm* Wasser 2 Tropfen n-Salzsäure zugefügt werden. Um ganz genaue Parallelversuche zu erhalten, ist es angezeigt, die leere Watte erst mit 5 *ccm* n-Salzsäure zu waschen, dann erst mit Wasser und Alkohol.

Tabelle IV enthält die Analysen dreier verschiedener Sphaleritproben, von denen je 3 Parallelversuche ausgeführt wurden. Sphalerit I ist mit dem in Tabelle II geschilderten Mineral identisch, ist sogar aus derselben Pulverisierung entnommen. Der Schwefelgehalt, welcher sich nach dem Makroverfahren (Präzisionsmethode) zu 33,64% ergab, beträgt bei dem Halbmikroverfahren (Schnellmethode) 33,71%. Die beiden Werte ($\Delta = 0{,}07\%$) sind also als praktisch identisch zu betrachten. Diese Tatsache und die gute Übereinstimmung der Parallelversuche ($\Delta = 0{,}15\%$, 0,23% und 0,07%) scheinen die Zuverläßigkeit und Brauchbarkeit der Halbmikromethode zu bestätigen.

[1]) L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Sammlung Margosches-Böttger, XXIX, S. 98 und S. 139 (1931).

[2]) L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Sammlung Margosches-Böttger, XXIX, S. 97 (1931).

Tabelle IV.
Sphalerit I.
Halbmikro-Schwefel-Bestimmungen.

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
A. Stammlösung 0,1048 *g* zu 100 *ccm*		
0,02088	0,0514	33,81
0,02088	0,0513	33,75
0,02088	0,0514	33,81
Mittelwert: 0,02088	0,05137	**33,79**
B. Stammlösung 0,1066 *g* zu 100 *ccm*		
0,02124	0,0519	33,56
0,02124	0,0522	33,75
0,02124	0,0520	33,62
Mittelwert: 0,02124	0,0520	**33,64**
C. Stammlösung 0,0848 *g* zu 100 *ccm*		
0,01689	0,0413	33,61
0,01689	0,0414	33,67
0,01689	0,0416	33,80
Mittelwert: 0,01689	0,0414	**33,70**

$\Delta = 0{,}15$

Sphalerit II.

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
A. Stammlösung 0,1099 *g* zu 100 *ccm*		
0,02190	0,0535	33,55
0,02190	0,0536	33,62
0,02190	0,0534	33,48
Mittelwert: 0,02190	0,0535	**33,55**
B. Stammlösung 0,0909 *g* zu 100 *ccm*		
0,01811	0,0439	33,31
0,01811	0,0441	33,46
0,01811	0,0442	33,54
Mittelwert: 0,01811	0,04407	**33,44**
C. Stammlösung 0,1040 *g* zu 100 *ccm*		
0,02072	0,0496	33,64
0,02072	0,0497	33,70
0,02072	—	—
Mittelwert: 0,02072	0,04965	**33,67**

$\Delta = 0{,}23$

Sphalerit III.

Sphalerit *g*	$BaSO_4$ *g*	S %
A. Stammlösung 0,0919 *g* zu 100 *ccm*		
0,01831	0,0438	32,85
0,01831	0,0437	32,78
0,01831	0,0440	33,00
Mittelwert: 0,01831	0,04383	**32,88**
B. Stammlösung 0,0975 *g* zu 100 *ccm*		
0,01942	0,0466	32,96
0,01942	0,0465	32,82
0,01942	0,0465	32,82
Mittelwert: 0,01942	0,04653	**32,84**
C. Stammlösung 0,1070 *g* zu 100 *ccm*		
0,02131	0,0511	32,93
0,02131	0,0512	33,00
0,02131	0,0509	32,79
Mittelwert: 0,02131	0,05107	**32,91**

$\Delta = 0{,}07$.

Ich hoffe, mit der Abänderung des Verfahrens zur Oxydation der Sulfidmineralien und der Zuhilfenahme des Winklerschen Halbmikroverfahrens zur Schwefelbestimmung, den Herren Fachgenossen eine sich allgemein bewährende Arbeitsmethode zur Schwefelbestimmung in Mineralien zur Verfügung gestellt zu haben.

Zusammenfassung.

1. Das Verfahren von L. W. Winkler zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit kann nicht ohne weiteres auf andere schwefelhaltige Mineralien angewendet werden.

2. Bei der Nachprüfung stellte sich heraus, daß

a) das Aufschließen mit Königswasser (3 HNO_3 : 1 HCl) bei Sphalerit und dergl. oft tagelang dauert und daß durch Bildung von SCl_2 und dessen Verflüchtigung Verluste bis zu 0,6% entstehen, weshalb man genötigt ist, reine, konz. Salpetersäure anzuwenden;

b) zur Beschleunigung der Oxydation reines Brom sich vorzüglich eignet (Verluste durch Bildung und Verflüchtigung von SBr_2 konnten nicht beobachtet werden);

c) das Winklersche Halbmikroverfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure bei der Arbeit mit kleinsten Substanzmengen mit Vorteil angewendet werden kann.

3. Auf Grund obiger Erfahrungen wurde eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in Sphalerit und ähnlichen Mineralien angegeben, welche schnell (Dauer der Aufschließung 10′—15′), genau (auf 0,1%) und mit kleiner Substanzmenge (etwa 0,1 *g*) arbeitet.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Mikrochemie. *Qualitativer Nachweis.*

Aluminium. Fr. L. Hahn[1]) benutzt das 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon [Chinalizarin[2])] zu einer Tüpfelreaktion auf Al und prüft das Verhältnis zwischen Erfassungsgrenze (Erfg.) und Grenzkonzentration (GK) bei beiden Reaktionen.

A. Prinzip der Tüpfelprobe: Chinalizarin ist, auf Filtrierpapier getrocknet, bei $p_H = 7$ rötlichlila und schlägt wie Lackmus mit Säure nach Rot, mit Alkalien nach Blau um. Da Al die Zwischenfarbe festhält, ist der mit Al getüpfelte Fleck beim Räuchern mit NH_3 röter, beim Räuchern mit Essigsäure blauer als die Umgebung. — Ausführung: 10 *mg* Chinalizarin werden in 2 *ccm* Pyridin gelöst und mit 20 *ccm* Aceton verdünnt. Mit dieser Lösung werden Filtrierpapierstreifen betupft. Man tüpfelt mit einem Tropfen Lösung, hält das Papier ganz kurz über die Flasche mit konz. HNO_3 und läßt es dann so lange über Eisessig, bis die Blaufärbung wieder verschwunden ist. Dabei tritt ein „Pfauenauge" auf. Bei der Blindprobe fehlt die innerste Farbe. **Al** allein zeigt von außen nach innen die Farbfolge: Violett, Blau, Rötlich mit NH_3; Braun, Graubraun, Rotviolett mit Essigsäure. $GK = 5 \times 10^{-7}$, $Erfg. = 5 \times 10^{-3}\ \gamma$. **Al** neben **Mg** zeigt die Farbfolge Violett-Blau-Rötlich mit NH_3 (von außen nach innen), Braun-Gelb-Rötlich mit Essigsäure (ebenso). Das Grenzverhältnis (GV) ändert sich stark mit der Konzentration (Al: 1 γ/*ccm* $\longrightarrow$ Al : Mg $= 5 \times 10^{-4}$ eben noch erkennbar; 5 γ/*ccm* Al $\longrightarrow$ Al : Mg $= 10^{-4}$ sehr gut erkennbar).

B. Ausführung der Reagensglasreaktion: Man löst eine Spatelspitze Chinalizarin in wenig Pyridin, verdünnt mit etwas n-Pyridin-Lösung, filtriert nach einigen Minuten vom ausgeflockten Farbstoff ab und fügt dieser Lösung das gleiche Volumen n-Pyridinlösung zu. 2 *ccm* der zu prüfenden Lösung werden mit 6 Tropfen Farbstofflösung versetzt. Bei saurer Reaktion färbt sich die Lösung rot; dann tropft man n-Natronlauge zum Umschlag nach Blauviolett zu. Nach Erhitzen bis eben zum Sieden bleibt die Lösung 2—3 Minuten stehen. Nach Abkühlen versetzt man tropfenweise mit Essigsäure bis zum Farbumschlag. Bei Abwesenheit von Al gelb. Mit steigenden Al-Mengen treten blaßrosa bis rotviolette

[1]) Mikrochemie **11**, 33 (1932). — [2]) J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **24**, 447 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 2087 (1927).

Färbungen auf. Al allein zeigt eine GK von $1{,}5 \times 10^{-8}$, eine Erfg. von $3 \times 10^{-2}\ \gamma$. Grenzverhältnis Al:Mg $= 4 \times 10^{-7}$.

Die Tüpfelprobe ist der Reagensglasprobe bezüglich GK und vor allem bezüglich GV Al:Mg stark unterlegen, bezüglich der Erfg. überlegen.

Zink: Die Modifikation der Rinmans Grün-Reaktion nach A. A. Benedetti-Pichler[1]) gründet sich auf den Versuch von F. Emich[2]), das richtige Verhältnis für den Zinküberschuß dadurch zu treffen, daß man eine Zn-Lösung gegen Kaliumkobalticyanid auf Filtrierpapier diffundieren läßt und verascht.

Erfordernisse: Aschefreies Filtrierpapier, das mit einer Lösung von 4 *g* Kobalticyanid und 1 *g* $KClO_3$ in 100 *ccm* Wasser getränkt und bei Zimmertemperatur oder 100° C getrocknet wird[3]). Die Zn-Lösung für den Versuch soll sauer sein.

Je nach der Zn-Menge 1. Makrotechnik: Mit einem Glasstab wird ein Tropfen Probelösung mitten auf ein Kobalticyanidpapier (2×2 *cm*) gebracht. Nach völligem Aufsaugen des Tropfens trocknet man hoch über einer Bunsenflamme. Man trocknet bis zur Bräunung der Mitte, dann entzündet man das Papier. Die Asche kommt auf eine saubere Porzellanschale oder -platte. Bei Anwesenheit von Zn erscheint eine Scheibe grüner Asche an der Stelle des zugesetzten Tropfens. Die grüne Scheibe ist immer von einem Ring sehr geringen Aschengehaltes umgeben. Deutlicher in der zweiten Ausführungsform.

2. Mikrotechnik: Man bedarf weniger als $^1/_4$ des Kobalticyanidpapiers. Zuerst wird die Probelösung in eine Mikropipette aufgesaugt. (Glascapillare mit 0,5—1,0 *mm* Lumen, Spitze mit 0,1 *mm* Lumen). Die Mitte des Reagenspapiers wird von der Spitze berührt. Wird das Papier getrocknet und verascht, so tritt Rinmans Grün in der Innenzone auf, von einer aschearmen Ringzone umgeben. Eine sehr kleine Zn-Menge bildet nur einen kleinen Faden oder ein zartes Netzwerk grüner Fasern, was sich unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung und auffallendem Licht (Tageslicht) leicht beobachten läßt. GK der Makroreaktion: 1 *mg* Zn/*ccm*, Erfg. = 0,05 *mg* Zn. GK der Mikroreaktion: 0,4 *mg* Zn/*ccm*, Erfg. = 0,0006 *mg* Zn. (Tröpfchen von 1—4 *cmm*). Diese Probe ist nur nach Trennung von den meisten anderen Metallen möglich, da Sn und Sb auch grüne Asche geben können. 1 Tropfen 1%iger Titanlösung gibt lebhaft blaue Asche, 0,2%ige graue. Mn, Fe, Co, Ni, Cd geben dunkle Aschen.

Grenzverhältnisse. Zn:Cd = 1:5, Zn:Mn = 10:1 (Mn stört vor allem), Zn:Co = 2:1, Zn:Ni = 1:1, Zn:Ti = 1:1, Zn:Al = 1:2 (Al gibt lichtblaue Asche).

Sollte ein ZnS-Niederschlag im Verlauf einer Trennung dunkel geworden sein, so ist er am besten nach dem Waschen wieder zu lösen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 336 (1932). — [2]) Mikrochemisches Praktikum S. 105 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 257 (1927). — [3]) W. Böttger, Die qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung 4.—7. Aufl. (1925).

und die Lösung mit NaOH und Na_2O_2 zur Entfernung von Ni, Co, Mn, Fe zu behandeln. Aus dem Filtrat wird das Zink neuerlich als Sulfid gefällt, dieses in wenig 2 n-HNO_3 gelöst und zur Rinmans Grün-Probe verwendet. Noch mit 30%iger Salpetersäure ausführbar.

Molybdän, Vanadium und Wolfram: Anschließend an früher von ihm veröffentlichte Mikroreaktionen auf Mo, V und W[1]) zieht A. Martini[2]) zum Nachweis dieser Elemente Komplexe von Benzylamin, Brenzcatechin und Essigsäure heran, wie folgt:

Fügt man einem Tropfen einer Ammonmolybdatlösung (1:100) so lange kleine Mengen von Brenzcatechin in Pulverform zu, bis die Flüssigkeit stark orangerote Färbung annimmt, gibt man darauf einen kleinen Tropfen Benzylamin und zuletzt ein wenig wässrige Essigsäure (1:5) und rührt rasch um, so bleiben auf dem Objektträger rundliche, orangefarbene Riefen zurück. Bei der mikroskopischen Untersuchung erweisen sich diese als zahlreiche, gleichfarbige Krystalle. (Siehe Mikrophotographie im Original.) Hypothetische Formel:

$$[\overset{V}{O}MoOH(OC_6H_4O)_2]H_2.CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2NH_2.$$

Für die Erkennung des Vanadiums geht man z. B. von einer VCl_5-Lösung aus (1:100). Reichlich hellgelbe Krystalle (s. Mikrophot. im Orig.)

$$[\overset{V}{O}VOH(OC_6H_4O)_2]H_2.CH_3.COO.C_6H_4.CH_2.NH_2.$$

Die Erkennung des Wolframs in seinen Verbindungen (z. B. Na_2WO_4-Lösung 1:100) entspricht den obenerwähnten Nachweisen. Zahlreiche schwarze, rosettenförmig angeordnete Krystalle. Mit viel verdünnteren Lösungen entstehen die jedem Kation entsprechenden Mikrokrystalle.

Edelmetalle, qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung. R. Strebinger[3]) berichtet zusammenfassend über die von ihm und seinem Mitarbeiter H. Holzer in den letzten Jahren ausgearbeiteten Edelmetalluntersuchungen, die er durch neue Beobachtungen ergänzt. Nach dem mikroanalytischen Untersuchungsgang von Strebinger und Holzer[4]) lassen sich nicht nur Weißgoldlegierungen und 14-karätige Goldlegierungen, sondern auch unedle Legierungen und Metallüberzüge analysieren. Man geht hier von Abreibungen am aufgerauhten Hohlschliff eines Objektträgers aus.

R. Strebinger empfiehlt zum Pt-Nachweis in Metallen den katalytischen Leuchtversuch von Fr. L. Hahn[5]) mit Strebinger-Mikrobrenner[6]). Er verweist auf eine in Ausarbeitung befindliche Mikromethode für hochwertige Goldlegierungen, die bei der Strichprüfung wegen zu großer Weichheit nicht zuverlässig bestimmbar sind.

---

[1]) Mikrochemie **6**, 63 (1928). — [2]) Mikrochemie **12**, 112 (1932). — [3]) Mikrochemie **10**, 306 (1931). — [4]) Mikrochemie **8**, 264 (1930). — [5]) Mikrochemie **8**, 77 (1930). Ein mit der zu prüfenden Lösung getränkter Asbestpapierstreifen wird über kleiner Flamme geglüht. Richtet man nach dem Auslöschen der Flamme den Gasstrom auf die vorher geglühte Stelle, so tritt erneutes Glühen ein, wenn die Lösung Platin enthielt. — [6]) Mikrochemie **4**, 14 (1926); vergl. diese Ztschrft. **77**, 59 (1929).

Über eine Modifikation der Probe auf dem Probierstein als Nachweis von Pallado- und Iridoplatin des Handels berichten F. Goldberger und O. Kienberger[1]). Die von ihnen ausgearbeitete Vorprobe zur Prüfung von Pt mit einem Gehalt von 900 bis 980/00 und Beilegierung von Rein-Palladium, bezw. Pd + Cu bis zu 100/00 beruht auf der Bildung der Alkalisalze der Palladi- und Platinichlorwasserstoffsäure. Die Kalisalze beider Säuren sind in konz. HNO_3- und HCl-Gemischen fast unlöslich. Während reines platinichlorwasserstoffsaures Kalium auf dem Stein blaßgelb erscheint, ist das entsprechende Pd-Salz tief kirschrot. Analog verhalten sich die anderen Alkalimetall- und Ammoniumsalze.

Ausführung: Auf einem gut geölten, säurebeständigen Probierstein werden gleichmäßige, kompakte, etwa 4—5 *mm* breite Striche der fraglichen Legierung zwischen solchen des Standardmaterials aufgetragen. Quer über diese Striche zieht man mit einer in 0,01 *ccm* geteilten Mikromeßpipette einen möglichst gleich breiten Flüssigkeitsstreifen (etwa 0,15—0,2 *ccm*) folgenden Reaktionsgemisches: 4 Vol. konz. Salzsäure (D 1,2), 1 Vol. konz. Salpetersäure (D 1,42), 5 Vol. bei 20^0 gesättigte KCl-Lösung. Der Stein wird auf einem Luftbad oder einer Asbestplatte vorsichtig auf $60—100^0$ erhitzt. Man hält den Stein auf dieser Temperatur, bis die Säure fast verdampft ist. (Bei den meisten reinen Pt-Legierungen Wärmezufuhr abstellen!) Die Pd-Doppelchloride treten bräunlichgelb bis braun hervor. Erfg. des Palladiums bei diesen Legierungstypen 10/00. Schätzbare Unterschiede 5/00. Liegt der Pd-Gehalt zwischen 10 und 50/00, so muß die Legierung mit Nadeln bekannter Zusammensetzung verglichen, zumindest ähnliche Korrosionsverhältnisse und Niederschlagsfarbe aufweisen. In Zweifelsfällen sind qualitative Mikromethoden anzuwenden[2]). Besonders schöne Färbungen mit CsCl. Korrosionsgemisch: 1 Teil konz. Salpetersäure, 5 Teile konz. Salzsäure. Darin wird kurz vor Beginn der Erwärmung 1 Körnchen eines Cs-Salzes aufgelöst. Skala: Chromgelb bis Leuchtend-Orange.

Untersuchung von Iridoplatinen mit 900—980/00 Pt und 20—100/00 Ir als Beilegierung: Die Legierung wird neben einigen mit Ir legierten Pt-Nadeln auf den Probierstein gestrichen und wie oben mit HNO_3-HCl-Gemisch behandelt. Nach anfänglich geringer Erwärmung muß längere Zeit durch weitere Wärmezufuhr auf erhöhter Temperatur erhalten werden. Schon bei 20/00 Ir sieht man deutlich rostbraunes iridichlorwasserstoffsaures Kalium, das bei steigendem Ir-Gehalt tief braun wird. Sehr geringe Ir-Mengen werden durch Verfärbung des Niederschlages in Lachsrosa oder Fleischfarbe angezeigt. Bei Gehalten über 20/00 besteht eine Unterscheidungsgrenze von 10/00. Erfg. = 10/00 (bei Pt-Iridium). Bei sehr hohen Ir-Gehalten (z. B. 150/00) ist mehrfacher Säureauftrag nötig. Sollte die rotbraune Ir-Färbung einen hohen Pd-Gehalt vortäuschen, so empfiehlt es sich, eine Pt-Pd-Legierung hohen Gehaltes (etwa 100/00) zum Vergleich heranzuziehen oder den Nieder-

[1]) Mikrochemie **10**, 397 (1932). — [2]) Z. B. R. Strebinger und H. Holzer, Mikrochemie **7**, 264 (1930); **9**, 401 (1931); vergl. auch den obigen Bericht.

schlag auf dem Stein chemisch zu prüfen: a) Das Ir-Salz ist in wässrigem Ammoniak weit schwerer löslich als das entsprechende Pd-Salz. b) Man behandelt den Strich in der Längsrichtung mit dem Reaktionsgemisch: Königswasser (4 HCl, 1 HNO_3) mit Ammonchlorid oder -nitrat (statt KCl). Starke NH_3-Lösung, mit NH_4Cl gesättigt, löst das Pd-Salz (Niederschlag stark sauer) nach kurzer Zeit, während die Ir-Doppelsalze meist 10 Min. unverändert bleiben. c) Nach Reduktion mit wässriger schwefliger Säure (gesättigter NH_4Cl-Lösung, mit SO_2 gesättigt) zeigen Pd- und Ir-Ammoniumsalz erhebliche Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit. Pt-Salmiak bleibt als beständigstes Salz zurück. Für die Gesamtprobe sind 0,5—2 *mg* nötig.

E. Grünsteidl[1]) verwendet KJ als Tüpfelreagens auf **Pt**, **Pd**, **Au** und **Cu**. 1a) **J** und **Cu**: Man legt auf ein Stärkestück einen KJ-Krystall und tropft darauf 1 Tropfen Probeflüssigkeit. $CuSO_4$: 0,25 γ/0,05 *ccm* gibt deutliche Gelbfärbung. Erfg. 0,064 γ Cu. 1b) **J** und **Au**: $HAuCl_4$: 0,2 γ Tr. deutlich gelb, Erfg. 0,096 γ Au. 2a) **Pt**: Ein KJ-Krystall wird auf Filtrierpapier gelegt. 0,5 γ Pt geben schwache, aber deutlich sichtbare Gelbfärbung von PtJ_6'' um den Krystall[2]). 2b) **Pd**: 0,25 γ $PdCl_2$/1 Tropfen (entspr. 0,15 γ Pd) sind gut wahrnehmbar. Hierzu ist aber ein Blindversuch nötig, da KJ und H_2O Filtrierpapier färben[3]). Diese Pd-Reaktion ist viel empfindlicher als ihre Umkehrung, der Jodnachweis durch $PdCl_2$ von R. Strebinger und I. Pollak[4]). Im folgenden werden Tüpfelreaktionen auf **Au**, **Pt**, **Pd** angegeben, die in größeren Konzentrationen ihrer Salze auf Filtrierpapier eintreten. **Au**: 1 Tropfen KJ-Lösung auf Filtrierpapier, darauf 1 Tropfen 1%iger Goldchloridlösung: Brauner Fleck, von gelbem, dieser von braunem, zackigen Ring eingeschlossen. Brauner Innenfleck wird dunkler, die citronengelbe Zone auch intensiver gefärbt, schließlich wird die Innenzone gelb durch Aurojodid. Je nach Acidität der Goldchloridlösung tritt anschließend an den äußeren braunen Ring eine blaue und rotbraune Zone von J auf. **Pt**: 1 Tropfen einer 0,5%igen H_2PtCl_6-Lösung: Fleck zuerst braun und von nach außen sich rasch ausbreitendem, hellroten Ring umgeben. Bald wird der ganze Fleck hellrot (PtJ_6''); 0,25%ige Lösung: Fleck rot, von braungrünem, nach außen rot werdenden Ring umgeben. Dann wird der Fleck rot, innen dunkler; 0,17%ige Lösung: Innenfleck hell, Ringe grünbraun, rot, violett, rot. Noch in 0,05%iger Lösung ist der Innenfleck rot, dann violette, rosa Ringe. **Pd** (salzsaure Lösung von $PdCl_2$ sicc. 10%ige Lösung): dunkelbrauner Fleck, dann hellerer Ring, dunkelbraune Zone, nach außen heller, dann schwach blau gefärbter Ring, der später dunkler wird, dann rötlichbrauner Ring mit dunkler Randzone. 0,05%ige Lösung: schmutzigbrauner, nach außen hellerer Fleck, blau, rot, lichtbraun. **Pt** neben **Pd**: Heller Innenfleck, brauner PdJ_2-Ring, violett, rosa Pt-Ring. Ein Tüpfelgerät (Skizze im Original) wird angegeben: Stumfwinklig abgebogene und capillar ausgezogene Probierröhre.

[1]) Mikrochemie **12**, 169 (1932). — [2]) Empfindlicher als die Reaktion von F. Field, Chem. News **43**, 75 (1883); vergl. diese Ztschrft. **22**, 252 (1883). — [3]) E. Grünsteidl, Mikrochemie **12**, 174 (1932). — [4]) Mikrochemie **3**, 38 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 248 (1926).

G. Ettisch und J. Tamchyna[1]) verfeinern den Silbernachweis mit Feigls p-Dimethylamido-benzylidenrhodanin[2]) dadurch, daß sie nach G. Ettisch, M. Domontowitsch und P. v. Mutzenbecher[3]) von einer Kollodiummembran einen amphoteren Körper (Protein oder Glykokoll) aufnehmen lassen, welcher seinerseits Edelmetall aus dessen Lösungen adsorbiert. Die Membran wird durch Ausgießen von Äther-Alkohol-Kollodium (Kahlbaum) in möglichst dünner Schicht in eine Schale mit völlig ebenem Boden bereitet, die auf völlig ebener Unterlage stehen muß. Unter Abhaltung von Zugluft läßt man 20—30 Minuten an der Luft stehen, taucht Schale mit Membran ganz unter Wasser und wässert dort 1 Stunde lang öfters. Die gewässerte Membran wird, auf Filtrierpapier liegend, mit einem Rasiermesser in Streifen zerschnitten (Berührung und Druck vermeiden). Beladung mit amphoterem Körper (Protein, besser nach G. Ettisch und O. Einstein[4]) umkryst. Glykokoll): Man bringt in ein sorgfältig gereinigtes Reagensglas 9 *ccm* (etwa n-) Lösung des amphoteren Körpers und 2 Streifen, Gesamtoberfläche etwa 16 *qcm*. Die Streifen bleiben etwa 18 Stunden in der Lösung und werden sorgfältigst mit dest. Wasser gewaschen. Silbernachweis: Ein Stückchen (ungefähr 0,5 *qcm*) der präparierten Membran wird in 10 *ccm* sehr verdünnte Silbersalzlösung gelegt und 24 Stunden oder länger darin gelassen. Nach Adsorption wird die Membran mit dest. Wasser abgespült und in ein Reagensglas gegeben, das 0,5 *ccm* Wasser enthält, dem man 1 Tropfen gesättigte alkoholische p-Dimethylamino-benzylidenrhodaninlösung + 1 Tropfen HNO_3 (verd.) zugesetzt hat. Bei Gegenwart kleinster Silbermengen rötet sich die Membran schwach, bei Abwesenheit von Silber wird sie gelb. Die gelbe Eigenfarbe des Reagenses läßt sich durch Aceton fast ganz auswaschen. Erfg. 0,25 γ Ag in 10 *ccm* Vol. = Verdünnung 1:40000000 (bisher 1:5000000). Nur in neutraler Lösung; in schwach saurer wird der Nachweis unsicher. In Salzgemischen sind die Erfg. nicht so niedrig. Große Mengen von Pb, Te, Bi, Cu usw. stören. Die üblichen anorganischen Salze (Na_2SO_4, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$ usw.) stören in kleinen Konzentrationen nicht. Als Tüpfelreaktion wäre diese Reaktion noch empfindlicher.

Kupfer: I. M. Korenman[5]) beschreibt mikrochemische Reaktionen auf Cu-Salze; eine Reaktion beruht darauf, daß Cu-Salze mit salzsaurer Anilinlösung in Gegenwart von Rhodanid krystallinische Niederschläge bilden. Je nachdem, ob in verdünnten oder konzentrierteren Cu-Salzlösungen gearbeitet wird, werden folgende Modifikationen verwendet:

a) In verdünnteren Lösungen: *Reagens:* Zu dem Gemisch von gleichen Raumteilen reinem Anilin und Wasser wird unter Schütteln verd. Salzsäure bis zur völligen Auflösung des Anilins hinzugefügt, dann gibt man Krystalle von Rhodanammonium bis zur Sättigung in die Lösung. Sie ist völlig klar und mehrere Tage haltbar. *Ausführung:* Ein

[1]) Mikrochemie **10**, 92 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). — [3]) Naturwissenschaften **18**, 447 (1930). — [4]) Naturwissenschaften **19**, 507 (1931). — [5]) Pharm. Zentralhalle **73**, 738 (1932).

Tropfen der Probelösung + 1 Tropfen Reagens wird unter dem Mikroskop untersucht. In Gegenwart von Cu-Salzen bilden sich gelbgrüne Dendriten oder schmale Krystalle (Skizze im Original). In verdünnten Lösungen setzt die Krystallbildung nach 2—3 Minuten ein. Erfg. 0,05 γ $Cu^{\cdot\cdot}$. **Cd**-Salze bilden nur in verhältnismäßig konz. Lösungen kryst. Niederschläge. Farblose, langgestreckte Krystalle (Skizze im Original). **Ag**-Salze: Weißer, amorpher, im Überschuß des Reagenses löslicher Niederschlag. **Cu**$^{\cdot\cdot}$ und **Ag** nebeneinander. Man bringt 1 Tropfen der Probelösung ins Zentrum eines großen Reagenstropfens. Der auftretende weiße Niederschlag löst sich rasch auf und die Cu-Salzkrystalle bleiben zurück. Mercurosalze werden durch das Reagens zu metallischem Quecksilber reduziert. Bei Gegenwart großer Ag- und $Hg^{\cdot}$-Mengen sind diese vorher durch HCl zu entfernen. **Fe**$^{\cdot\cdot\cdot}$ färbt das Reagens rot, stört aber nicht. **Bi**-, **Sb**-, **Sn**-Salze bilden keine Niederschläge, behindern aber den $Cu^{\cdot\cdot}$-Nachweis. **Zn**, **Mn**, **Co**, **Ni**, **Pb**, **Hg**$^{\cdot\cdot}$ bilden keine Niederschläge und behindern selbst bei Anwesenheit mehrerer dieser Ionen die Cu-Reaktion nicht. Der Verfasser hält diese Reaktion für spezifischer als die von ihm früher angegebene Mikro-Cu-Reaktion[1]).

b) In konzentrierteren Lösungen: Wässrige, gesättigte Anilinlösung, die mit einer gesättigten Ammonrhodanidlösung versetzt ist, fällt mit Cu-Salzen einen grobkrystallinischen, aus langgestreckten, x-förmigen oder an den Enden zugespitzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der nach G. Spacu und O. Voicu[2]) wie folgt zusammengesetzt ist:

$$\left[Cu\begin{matrix}C_6H_5NH_2\\(H_2O)_5\end{matrix}\right](CNS)_2.$$

Die Empfindlichkeit beider Reagenzien ist annähernd gleich. Nach Angabe des Verfassers reagiert wässrige Anilinlösung + NH_4CNS langsamer mit verdünnten Cu-Salzlösungen als die saure Lösung und gibt im Gegensatz zur letzteren keine Reaktion mit Cd-Salzen.

Eine weitere Reaktion beruht auf dem Verhalten von Kupferlösungen zu salpetersaurer Cinchoninlösung, die in Gegenwart von NH_4CNS einen grobkrystallinischen Niederschlag nur mit Cu-Salzen gibt (Skizze im Original). **Co**, **Ni**, **Mn**, **Sb**: Kein Niederschlag. **Bi**, **Cd**, **Ag**, **Hg**, **Pb**, **Zn**: Amorphe, feinkörnige Bodensätze. **Fe**$^{\cdot\cdot\cdot}$: Roter, amorpher, noch in $FeCl_3$-Lösung 1:60000 erkennbarer Niederschlag. Diese Reaktion ist aber im Gegensatz zum Cu-Nachweis mit Anilin und Rhodan-Ion neben anderen Salzen nicht verwendbar. Sie ist nur zur Identifizierung des Kupfers in nicht sehr verdünnter Lösung seiner Salze brauchbar.

Korenman vergleicht den oben erwähnten, von ihm empfohlenen Nachweis des Kupfers mit Anilin und Rhodan-Ion kritisch mit den bisher bekannten Mikro-Cu-Komplexreaktionen und erblickt den Vorteil seiner Reaktion darin, daß sie nur für Cu kennzeichnend ist. Andere Metalle, Cd ausgenommen, geben keine Niederschläge.

---

[1]) Ztschrft. f. chem. Ind. (russ.) Nr. 3, 276 (1927); Pharm. Zentralhalle **72**, 225 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 114 (1932). — [2]) Bulet. Soc. Stiinte Cluy **3**, 49 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 1191 (1927).

K. M. Filimonowitsch[1]) weist **Cu** mit einer Erfg. von 0,0000635 *g* nach, indem er in ein Reagensglas 0,001 m-$CuSO_4$-Lösung bringt, in ein zweites die gleiche Menge Probelösung. In beide Gläser kommen je 1 *ccm* $MnCl_2$- und n-NaOH-Lösung und je 3 *ccm* NaOBr-Lösung. Man läßt aufkochen. Bei Gegenwart von **Cu** färben sich beide Proben gleichzeitig; ist **Cu** abwesend, so färbt sich die Vergleichslösung himbeerrot, im anderen Reagensglas bleibt die Lösung über dem Niederschlag farblos oder in Gegenwart von **Cr** gelb. Um die Farbe der Lösung rasch bestimmen zu können, empfiehlt es sich, den Niederschlag abzuschleudern.

Quecksilber: A. de Sweemer[2]) fand eine etwa 10fache Verschärfung des $Hg^{\cdot\cdot}$-Nachweises von H. Behrens[3]) bei Verwendung eines festen Kryställchens des wie folgt dargestellten Niederschlags. HCNS wird nach W. Gluud, K. Keller und W. Klempt[4]) aus NH_4CNS und H_2SO_4 gebildet. Die frisch bereitete Rhodanwasserstoffsäure wird mit $CoCO_3$ (nickelfrei) im Überschuß neutralisiert. Die filtrierte Lösung wird zuerst im Wasserbad eingeengt und dann in einen H_2SO_4-Exsiccator gestellt. Man erhält schöne Krystalle der Formel

$$Co(SCN)_2 \cdot 4\,H_2O.$$

Ausführung des Hg-Nachweises: Ein kleiner Krystall von $Co(SCN)_2 \cdot 4\,H_2O$ wird auf dem Objektträger in einen Tropfen Mercurinitratlösung verschiedener Konzentration gebracht. Man kann so isolierte Krystalle von $HgCo(SCN)_4$ bis zur Grenzkonzentration von 0,05 μ *g* in 0,005 *ccm* erkennen.

I. M. Korenman[5]) benutzt Angaben von N. Parravano und A. Pasta[6]) und von S. H. C. Briggs[7]) zur Bildung schwerlöslicher krystallinischer Komplexverbindungen von Quecksilber- und anderen Schwermetallsalzen mit Pyridin und Bichromat. Ausführung: 1 Tropfen der Probelösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen kalt gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung gemischt und mit Pyridindampf gesättigt. Der Objektträger wird, Tropfen nach unten, über die Mündung einer Flasche gelegt. Nach 1—2 Minuten wird mikroskopiert. Nur $Hg^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot}$-Salze geben Niederschläge. A) $Hg^{\cdot\cdot}$: Niederschlag der Zusammensetzung $[HgPy_4]Cr_2O_7$ (S. H. C. Briggs). Gelbliche, x-förmige Krystalle, seltener Rosetten und Nadelbündel (Abb. im Orig.) Erfg. 0,075 μ *g* $Hg^{\cdot\cdot}$. Je konzentriertere Lösung, desto schnellere Niederschlagsbildung, je verdünntere Lösung, desto feinere Krystalle. Mercuriacetat und -nitrat, Mercuronitrat geben im Gegensatz zu Mercurichlorid bereits beim Zusatz von Kaliumbichromatlösung einen Niederschlag. Die Fällungsreaktion ist infolge der beträchtlichen Löslichkeit des Niederschlags in Wasser nicht empfindlich genug. Daher ist bei Mercurinitrat und -acetat die Probelösung mit Wasser zu verdünnen, bis sie mit $K_2Cr_2O_7$ (1 Teil $Hg^{\cdot\cdot}$ auf 3000 bis

[1]) Ukrain. chem. Journ. **5**, 383 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1721 (1931). — [2]) Mikrochemie **12**, 223 (1932). — [3]) H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, 4. Aufl., S. 118 (1921); vergl. diese Ztschrft. **30**, 141, 151 (1891). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1384 (1926). — [5]) Pharm. Zentralhalle **74**, 54 (1933). — [6]) Gazz. chim. ital. **37**, 252 (1907). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **56**, 260 (1908); vergl. diese Ztschrft. **76**, 273 (1929).

4000 Teile Wasser) keinen Niederschlag mehr bildet. Erst dann läßt man Pyridindampf einwirken. B) Lösliche Mercurosalze bilden bei Zugabe eines Tropfens ges. $K_2Cr_2O_7$-Lösung und Behandlung mit Pyridindampf einen Niederschlag, der im Mikroskop bis 60 μ lange, gegen die Enden sich allmählich zuspitzende Nadeln zeigt. Empfindlichkeit wie bei Mercurisalzen. **Hg**$^{\cdot\cdot}$ und **Hg**$^{\cdot}$ nebeneinander: $Hg^{\cdot\cdot}$ ist leicht nachweisbar, $Hg^{\cdot}$ nur bei Vorherrschen über $Hg^{\cdot\cdot}$. Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Mn, Cr bilden unter diesen Bedingungen keine Niederschläge. Pb, Ag, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bilden unter diesen Bedingungen amorphe Niederschläge. C) Modifikation zum Nachweis von **Cu**-, **Cd**-, **Zn**-, **Ni**-, **Co**-Salzen mit Bichromat und Pyridin: Man gibt einen Tropfen gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung zu einem Tropfen Probelösung, behandelt mit Pyridindampf, reibt mit einem Glasstäbchen und läßt abermals Pyridindampf einwirken. Bei verdünnten Lösungen wiederholt man das Reiben und die Pyridindampfbehandlung. **Co**: $[CoPy_4] . Cr_2O_7$, unter dem Mikroskop feine, gelbe Rechtecke bis 15 μ; Erfg. 0,1 μg $Co^{\cdot\cdot}$. **Ni**: Wie bei Co. Erfg. nur 0,4 μg $Ni^{\cdot\cdot}$. **Cd**: $[CdPy_4] . Cr_2O_7$. Kleine Krystalle (5—40 μ), gelbe, langgestreckte Sechsecke, Trapeze, Parallelogramme, Stäbchen usw. Manche Krystalle mit Ätzfiguren. Erfg. 0,3 μg $Cd^{\cdot\cdot}$. **Zn**: Feine, gelbe, rechteckige Prismen und Würfel, weniger empfindlich. **Cu**: Feiner, kryst. Niederschlag $[CuPy_4] . Cr_2O_7$. Unter dem Mikroskop vor allem Rechtecke (bis 20 μ lang, Abb. im Orig.). Erfg. 0,1 μg $Cu^{\cdot\cdot}$. Werden bei dieser Reaktion salpetersaure Lösungen von Bichromat und Pyridin verwendet (Gemisch von gleichen Raumteilen gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösung, Pyridin und 3 n-HNO_3), so geben Cu-Salze, mit Stäbchen gerieben, einen sehr charakteristischen, aus grünlichgelben Würfeln, Prismen, Rauten und anderen Krystallen bestehenden Niederschlag (Abb. im Orig.). Erfg. 0,2 μg $Cu^{\cdot\cdot}$. Mit saurer Reagenslösung bilden auch $Hg^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot}$-Lösungen Niederschläge. Sie sind gewöhnlich amorph (mitunter Rosetten aus Nadeln). Die Reaktion auf **Hg** ist in salpetersaurer Lösung weniger empfindlich.

Das saure Reagens gibt mit Ba-, Pb-, Bi- und Ag-Salzen amorphe Niederschläge.

Rhenium: Zur Verdeutlichung des Re(7)-Nachweises von W. Geilmann und K. Brünger[1]) durch Nitron erzeugen E. Kronmann und V. Bibikowa[2]) eine Pseudomorphose von Rheniumsulfid nach Nitronperrhenat, wobei sie das ursprünglich entstehende Re(7)-sulfid mit $TiCl_3$ zu Re(4)-sulfid reduzieren, alles in Gelatineeinbettung nach J. Winckelmann[3]). Ausführung: Ein Tropfen HNO_3-haltiger Kaliumperrhenatlösung wird auf einem Objektträger mit je 1 Tropfen Nitronacetatlösung und Na_2S-Lösung versetzt. Zum Gemisch, in dem sich Nitronnitrat- und -perrhenatkrystalle gebildet haben (Rhenium(7)-sulfid bildet sich unter diesen Bedingungen sehr langsam), wird 1 Tropfen warmer, etwa 10%iger Gelatinelösung zugesetzt, der rasch erstarrt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 77 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 221 (1932). — [2]) Mikrochemie **12**, 187 (1932). — [3]) Mikrochemie **10**, 437 (1931).

Darauf kommt 1 Tropfen $TiCl_3$-Lösung, der langsam in die Gelatine diffundiert. Nach 1 Stunde färben sich die Nitronperrhenatkrystalle braungelb durch Sulfid, die des Nitronnitrats nicht. Sollte die Mutterlauge stören, so kann man auf dem Objektträger die Re-haltige Lösung mit Nitronacetat mischen, mit Gelatine versetzen, dann das Präparat wie eine photographische Platte wässern; erst dann wird mit Na_2S getränkt und mit $TiCl_3$ behandelt. Die Verfasser schlagen die Methode auch für andere Verbindungen vor.

Andere qualitative Metallnachweise: M. Nießner[1]) bringt zahlreiche Ergänzungen zu seinen Arbeiten über chemische Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen[2]) mit Hilfe von Abdruckbildern. Er beschreibt die Herstellung des Abdruckbildes 1. für den Fall, daß der Werkstoff unmittelbar mit dem Reagens reagiert, 2. mittels des „Entwicklungsverfahrens", in dem der Werkstoff sich nicht unmittelbar mit dem Reagens umsetzt. (Näheres im Original und in folgenden Beispielen.)

Durch das Abdruckverfahren können nicht nur Inhomogenitäten nachgewiesen werden, sondern auch homogen gelöste Legierungskomponenten oder reine Metalle selbst. In diesem Fall zeigt sich über die ganze Fläche eine gleichmäßige Farbe, die umso intensiver ist, je größer der Gehalt an dem betreffenden Element ist. Solche Fälle lassen höchstens rohe Schätzungen, aber keine quantitativen Bestimmungen zu. Bei Reinmetallen ist dadurch ein Metallnachweis möglich.

1. H. J. van Royen und Elfriede Ammermann[3]) haben an Stelle des Jodazid-Sublimatverfahrens von M. Nießner[4]) zur Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen unter Bestätigung von Nießners Ergebnissen ein Verfahren beschrieben, wonach durch Abdruck eines Schliffes auf einem mit $CdCl_2$ imprägnierten Gelatinepapier an der Stelle der S-Seigerungen CdS entsteht, welches, mit $CuSO_4$ umgesetzt, dunkle Flecken zeigt. Nach Nießner ist aber diese Methode der seinigen an Empfindlichkeit bei weitem unterlegen, worüber er eine Veröffentlichung ankündigt. Die Jodazid-Sublimatmethode läßt sich auch bei Nichteisenmetallen anwenden.

2. Phosphorseigerungen: Der Nachweis beruht auf der Tatsache[5]), daß Molybdate durch $SnCl_2$ über die Molybdänblaustufe zu braunen bis gelben niederen Molybdänoxyden reduziert werden, in Molybdän-Komplexverbindungen aber die Reaktion beim Molybdänblau stehenbleibt. In einem Gemenge von Molybdat und Phosphormolybdat hinterbleibt nach Einwirkung von $SnCl_2$ Molybdänblau, während bei Abwesenheit von P lediglich niedere, säurelösliche Molybdänoxyde entstehen. Ausführung: Man tränkt Filtrierpapier von entsprechender Größe in salpetersaurer Ammonmolybdatlösung nach

[1]) Mikrochemie **12**, 1 (1932). — [2]) Siehe Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, 157 (1929); Mikrochemie **8**, 121 und 339 (1930); Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 737 (1931). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 435 (1931). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, 157 (1929). — [5]) Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 52 (1931); vergl. diese Ztschrft. **62**, 382 (1923).

R. Woy, läßt die Lösung gut abfließen, legt es auf eine Glasplatte und drückt den zu untersuchenden Schliff auf. Nach 3—5 Minuten wird der Schliff vom Papier entfernt und dieses in eine stark saure $SnCl_2$-Lösung gebracht (50 *ccm* $SnCl_2$-Lösung, 50 *ccm* HCl und 100 *ccm* H_2O), in der die vom Papier aufgenommenen Eisensalze und niederen Molybdänoxyde gelöst werden: anfänglich erscheint der Abdruck gelb bis braun, nach 3—4 Min. erscheint ein blauer Abdruck: Phosphor. Phosphorfreie Stellen erscheinen im Abdruckbild farblos. Zur Härtung wird der $SnCl_2$-Lösung etwas Alaun zugesetzt. Nach Entfernung der überschüssigen Säure mit fließendem Wasser wird getrocknet. Eine gleichmäßig blaue Farbe deutet auf gleichmäßige Lösung, Seigerungen sind durch lokalisiertes Auftreten erkennbar. Die Methode läßt sich auch auf Phosphorkupfer anwenden. Nießner[1]) weist auf seinen Phosphornachweis durch lokale Anfärbung mit Feigls p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin[2]) am Metallschliff selbst hin.

3. Oxydische Einschlüsse in Eisen und Stahl: Je nachdem, ob Fe_2O_3 oder FeO nachgewiesen werden soll, wird für die chemische Identifizierung und den örtlichen Nachweis oxydischer Einschlüsse des Eisens eine wässrige Lösung von K_4FeCy_6 oder K_3FeCy_6 (20 *g/l*) verwendet. Mit einer dieser Lösungen wird Gelatinepapier getränkt, das zu prüfende präparierte Metallstück aufs feuchte Papier gepreßt, etwa 10 Minuten der Einwirkung überlassen und nachher in verdünnter Salzsäure (1:20) entwickelt. Nach kurzer Zeit treten an der Stelle der oxydischen Einschlüsse blaue Flecken von Berlinerblau, bezw. Turnbulls Blau auf. Diese Methode läßt sich auch zum Nachweis metallischen Eisens, das gelöst oder ungelöst in einer Legierung von Nichteisenmetallen vorliegen kann, verwenden. In diesem Fall wird eine salzsaure K_3FeCy_6-Lösung verwendet und ein direktes Abdruckbild hergestellt (z. B. in Messing).

4. Kupfer: Nach P. Rây[3]) scheidet Rubeanwasserstoffsäure aus der ammoniakalischen Lösung von Cu-, Ni- und Co-Salzen farbige Metallrubeanate aus. Die Erfg. dieser Fällungsreaktion beträgt für Cu 0,006 γ, Ni 0,006 γ, Co 0,003 γ in je 0,015 *ccm*. Daraus ergibt sich die Verwendbarkeit der Rubeanwasserstoffsäure zu Abdruckbildern. Der Cu-Nachweis ist als Entwicklungsverfahren durchführbar: Das präparierte Metallstück wird auf ein mit verdünntem Ammoniak (2:5) getränktes Gelatinepapier gepreßt und dieses nach einer Einwirkungszeit von etwa 4—5 Min. in eine alkoholisch-wässrige Lösung von Rubeanwasserstoffsäure gebracht, die nach R. Wollner[4]) hergestellt wird. (Das Reagens wird durch Lösen von 0,5 *g* roter, krystallisierter Rubeanwasserstoffsäure in 100 *ccm* Alkohol und Verdünnung von 5 *ccm* dieser Lösung auf 100 *ccm* mit dest. Wasser bereitet.) Unter Umschwenken tritt nach einiger Zeit die Bildung von dunkelstahlgrünem bis schwarzem Kupferrubeanat ein. Das fertig entwickelte Abdruckbild wird einige Minuten in fließendem

[1]) Mikrochemie **8**, 339 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **74**, 385 (1928). — [3]) Journ. Indian chem. Soc. **3**, 118 (1926). Diese Ztschrft. **79**, 94 (1930). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **29**, 129 (1884).

Wasser gewässert und getrocknet. Dieser Cu-Nachweis läßt sich auch zur Erkennung von Haarrissen im Eisen verwenden. Das zu untersuchende Metallstück wird durch Eintauchen in Cupriammoniumchloridlösung mit einer dünnen Cu-Schicht überzogen. Die leicht haftende Schicht wird mit einem Wattebausch entfernt, nicht aber das in den Ritzen sitzende Cu, welches im Abdruckbild festgehalten wird.

5. Nickel: a) Ni bildet mit Rubeanwasserstoffsäure blauviolettes Ni-Rubeanat, womit sich ein Abdruckbild herstellen läßt. b) Man stellt ein Abdruckbild mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung her. Die Reaktion hat eine Erfg. von 0,015 γ und wird durch Cu nicht gestört.

6. Kobalt: Co gibt mit Rubeanwasserstoffsäure hellbraunes Co-Rubeanat. Auch als Abdruckbild verwendbar.

7. Erkennung von Cu, Ni und Co nebeneinander. Zuerst wird ein Abdruckbild mit Rubeanwasserstoffsäure erzeugt, das die farbigen Rubeanate nebeneinander zeigt. a) Behandelt man ein solches Abdruckbild mit wässriger KCN-Lösung (1:100), so werden die Rubeanate des Kupfers und Nickels gelöst, während das Co-Rubeanat unverändert und allein sichtbar wird. b) Nickel wird zweckmäßig in einem neuen Abdruck mit Dimethylglyoxim nachgewiesen. **Cu** selbst gäbe eine grüne Färbung, **Cu**-Legierungen gäben sie nicht. Die Grünfärbung ist durch verdünnte Essigsäure entfernbar. Kobalt gibt mit Dimethylglyoxim ein lösliches Komplexsalz. c) **Cu** wird in Gegenwart von **Ni** und **Co** am besten mit Benzoinoxim nach F. Feigl[1]) nachgewiesen. Mit Cu-Salzen entsteht grünes Cu-Benzoinoxim, während Co- und Ni-Salze nicht reagieren. Zur Entwicklung eines Abdruckbildes wird 5%ige Benzoinoximlösung verwendet (zwei farbige und zwei photogr. Bildertafeln im Original).

Zeitlich vor dieser Arbeit, aber im Anschluß an eine frühere Publikation Nießners[2]) gibt G. Kögel[3]) ein Nachweisverfahren geringster metallischer Spuren durch physikalische Entwicklung an. Kögel imprägniert das Gelatineblatt mit Ammoniak (in anderen Fällen mit verd. Salzsäure). Nachdem das Papier mit dem Metall in Berührung gebracht worden ist, wird es auf einige Sekunden in eine 1%ige $AgNO_3$-Lösung gebracht, je nach dem Metall auch bis zu 1 Minute, um dann das latente Bild mittels eines physikalischen Entwicklers hervorzurufen. Die Wirkung des Ag-Bades beruht darauf, daß das ins Gelatinepapier übergegangene Metall etwas Ag reduziert, das wiederum den Keim für die Reduktion weiteren Silbers abgibt, ein Vorgang, der durch den physikalischen Entwickler noch reichlichst befördert wird[4]). Physikalischer Entwickler für Ag-Verstärkung: 4 *g* Metol werden in 50 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Eisessig gelöst; davon werden 10 *ccm* mit 150 *ccm* Wasser oder mehr verdünnt. Das entwickelte Bild wird kurz in 1%iger Fixiersalzlösung lichtecht gemacht und dann in Wasser wie eine photographische

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 2083 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 63 (1927). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 737 (1931). — [3]) Mikrochemie **10**, 452 (1932). — [4]) A. J. Velculescu, diese Ztschrft. **90**, 111 (1932).

Platte etwas gewässert. Diese Entwicklung kann man auch mit Fe-, Cu-, Pb- und U-Salzen in Verbindung mit K_3FeCy_6 oder durch Se-, Te-, Bi-Verbindungen ausführen:

Cu: 0,8 *ccm* $CuSO_4$-Lösung
0,1 „ Ammonalaun-Lösung, gesättigt
2,5 „ Ammonoxalatlösung, gesättigt
0,3 „ K_3FeCy_6-Lösung, 10%ig
0,1 „ Ammoncarbonatlösung, 10%ig
10 „ Wasser
Rotbraune Bilder.

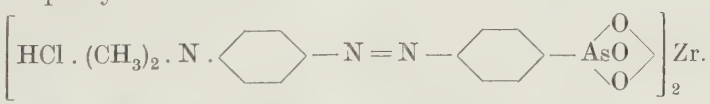
Fe: 0,1 *ccm* Eisenammoniumalaun-Lösung
0,2 „ Aluminiumalaun-Lösung
0,5 „ H_2SO_4
0,2 „ K_6FeCy_3-Lösung, 10%ig
1,5 „ Ammonoxalatlösung, 10%ig
10 „ Wasser
Blaue Bilder.

Pb: 2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung, 10%ig
1 „ K_3FeCy_6-Lösung, 10%ig
2 „ Seignettesalz, 10%ige Lösg.
10 „ Wasser + 2—3 *ccm* 10%ige HNO_3
Zuerst kaum sichtbares Bild von Bleiferrocyanid, das durch Schwefelammon geschwärzt wird.

U: 0,1 *ccm* Alaunlösung ges.
0,2 „ K_3FeCy_6-Lösung, 10%ig
1,0 „ Ammonoxalatlösung, 10%ig
1,5 „ Uranylnitratlösung, 10%ig
0,5 „ 0,1 n-H_2SO_4
Wird belichtet rotbraun.

Auch viele organische Substanzen, die unbelichtet oder belichtet ein Reduktionsvermögen erhalten oder besitzen, z. B. 2-anthrachinonsulfosaures Natrium, können latente Spuren in Gelatinepapier bedingen.

Fluor: F. Feigl und E. Rajmann[1]) unterwerfen in Analogie zur Zirkon-Alizarinreaktion auf Fluor[2]) den spezifischen Zirkonnachweis von F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann[3]) hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für den Fluornachweis als Tüpfelreaktion auf mit Reagens imprägniertem Filtrierpapier einer Nachprüfung. Er beruht auf der Bildung eines braunen, in Säuren unlöslichen Zr-Salzes der p-Dimethylaminoazo-phenylarsinsäure



Behandelt man das auf Filtrierpapier erzeugte Zr-Salz mit Fluor-Ion enthaltenden Lösungen, so erfolgt Zersetzung unter Bildung farbloser $[ZrF_6]''$-Ionen und freier roter Azophenylarsinsäure. Dieser F-Nachweis

[1]) Mikrochemie **12**, 133 (1932). — [2]) J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926); F. Pavelka, Mikrochemie **6**, 149 (1928); W. Biltz, Ausführung qualitativer Analysen, S. 44 (1930); F. Feigl, Qualitative Analysen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 262 (1931). — [3]) Mikrochemie **9**, 395 (1931).

ist 80mal empfindlicher als der auf Zr-Alizarinpapier. Außerdem weist das Reagens sowohl Zr als F nach. Imprägnierung des Papiers: Von p-Dimethylaminoazo-phenylarsinsäure wird mit einer Mischung von 9 Teilen Alkohol und 1 Teil konz. HCl eine 0,025%ige Lösung bereitet, in die man für einige Minuten Weißbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589) einlegt. Nach Trocknen an der Luft wird das Papier in eine n-salzsaure Zirkonoxychloridlösung gebracht, die in bezug auf Zr 0,01%ig ist, wobei sich das Papier sofort braun färbt. Nach 10 Minuten wird es 5 Minuten lang mit kalter, dann 5 Minuten mit warmer (50° C) 2 n-HCl, dann mit Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther ausgespült und im Vakuum getrocknet. Ausführung: 3 Tropfen der meist neutralen oder alkalischen Probelösung werden auf einer Tüpfelplatte oder in kleinem Porzellantiegelchen mit 1 Tropfen 2 n-HCl angesäuert. 1 Tropfen dieser Mischung wird auf das Reagenspapier gebracht. Bei Anwesenheit von Fluor entsteht in der Mitte des Tüpfelfleckes eine farblose Stelle, um die der entstandene Azofarbstoff in einem scharf begrenzten roten Kreis angeschwemmt ist. Erfg. 0,25 γ F in 1 Tropfen der ursprünglichen Probe = Empf. 1:200000. Gestört wird der Nachweis durch PO_4''', AsO_4''', SO_4'', S_2O_3'', doch viel weniger als bei der Zr-Alizarinprobe. Der Nachweis wird völlig eindeutig und auch auf unlösliche Verbindungen, Mineralien usw. anwendbar, wenn man Fluor als HF freimacht, bezw. in H_2SiF_6 überführt und erst dann tüpfelt, am besten im Apparat nach F. Feigl und P. Krumholz[1]). Die Hülse des trockenen Apparates wird mit einigen Körnchen der zu prüfenden Probe beschickt (von Flüssigkeiten läßt man 1—2 Tropfen darin verdampfen), bringt einen Tropfen konz. Schwefelsäure dazu und setzt das Verschlußstück auf, an dessen Dorn man einen Tropfen verd. Salzsäure anbringt. Die HF-Entwicklung wird durch Erwärmen (Stellen auf erhitzte Asbestplatte) beschleunigt. Da durch zu langes Erwärmen viel H_2SO_4 in den Tropfen übergehen kann, empfiehlt es sich, einen Krystall Weinsäure zuzusetzen. Nach Bräunung des Gefäßinhaltes wird das Erhitzen eingestellt. Nach 1—2 Min. Erwärmen betupft man mit dem am Dorn hängenden Tropfen ein Zr-Azoarsinatpapier. So werden z. B. im Gemisch von reinstem geglühten Aluminiumoxyd und Calciumfluorid 0,4 γ CaF_2 neben 16000 γ Al_2O_3 erkannt.

Quantitative Methoden. Magnesium: Jos. Tischer[2]) bestimmt kleinste Mg-Mengen in reinen Mg-Salzlösungen und in Gegenwart von Ca derart, daß er die aus dem Magnesiumammoniumniederschlag freigemachte Phosphorsäure colorimetrisch bestimmt; die Phosphorsäure wird an Molybdänsäure komplex gebunden und die Phosphormolybdänsäure zu einer blauen Lösung reduziert. Tischer benutzt zur Phosphorsäurebestimmung die Modifikation von F. W. Parker und J. F. Fudge[3]) mit $SnCl_2$ als Reduktionsmittel. 1. Fällung und Vorbereitung der Magnesiumlösung zur Colorimetrie: 1 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Magnesiumsalzlösung, der 1—5000 γ Mg enthalten kann,

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 83 (1929); vergl. F. Feigl, Qualitative Analysen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen S. 119 (1931), Abb. VIII. — [2]) Mikrochemie **12**, 65 (1932). — [3]) Soil Science **24**, Nr. 2, 109 (1927).

wird mit Präzisionspipette in ein Proberöhrchen gebracht, dazu werden in der Kälte 3 Tropfen 2 n-Ammonchloridlösung und 1 *ccm* 2 n-Ammoniumnatriumphosphatlösung gegeben. Nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit 10%igem Ammoniak tropfenweise neutralisiert; vom Eintritt der Rosafärbung an werden etwa 10—15 weitere Tropfen hinzugefügt. Zur Erzielung eines gut filtrierbaren Niederschlags empfiehlt es sich, 24 Stunden stehen zu lassen. Bei Mg-Konzentrationen über 50 γ *ccm* kann man nach der Fällung mit NH_4NaHPO_4 schon nach 1 Stunde filtrieren. Man sammelt den Niederschlag auf einem Mikroporzellanfiltertiegel (Berlin A 2 bis B 2) oder auf Jenaer Glasfilter (63a G 4 bis 10 G 4)[1]) und wäscht Fällungsröhrchen und Niederschlag wiederholt mit 3%igem Ammoniak aus, dann den Niederschlag mit 96%igem Alkohol. Man gibt den Filtertiegel in ein kleines Becherglas und löst den Niederschlag auf dem Filter in einigen Tropfen n-Salzsäure, unter Erwärmen auf dem Wasserbad, den Rest im Fällungsröhrchen in salzsäurehaltigem Wasser und spült alles quantitativ in einen Präzisionsmeßkolben (je nach P-Gehalt 250 - 1000 *ccm*). Ein aliquoter Teil wird nach Verdünnung in einem 100 *ccm*-Kölbchen colorimetriert. Verglichen wird mit soviel *ccm* der Standardlösungen A oder B, als einem P_2O_5-Gehalt von 1—25 γ Mg entspricht. Man soll sich dem Gehalt der Vergleichslösung möglichst anpassen. II. Colorimetrie: A) Erfordernisse: 1. Schwefelsaure Ammonmolybdatlösung. (100 *ccm* einer 10%igen $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung werden mit 300 *ccm* einer arsenfreien Schwefelsäure von 50 Vol.-% vermischt und in dunkler Flasche aufbewahrt.) 2. Frisch bereitete $SnCl_2$-Lösung, die 1% zweiwertiges Zinn enthält. (0,25 *g* Zinnpulver werden nach Zusatz von 3 Tropfen einer 4%igen $CuSO_4$-Lösung in 5 *ccm* arsenfreier Salzsäure in der Wärme gelöst, auf 25 *ccm* aufgefüllt, wenn nötig filtriert. Täglich frisch zu bereiten.) 3. Mg-Vergleichslösung, von der 1 *ccm* 3,908 $\times 10^{-6}$ *g* PO_4''', entsprechend 1 γ Mg, enthält. Man gewinnt sie durch Auflösen von 0.2239$_4$ *g* reinsten Monokaliumphosphats (krystallwasserfrei) zu 1 *l* und Verdünnen von 25 *ccm* dieser Lösung auf 1000 *ccm* (Lösung A). Für sehr geringe Mg-Mengen wird aufs Zehnfache verdünnt (Lösung B). B) Ausführung: In je ein 100 *ccm*-Kölbchen läßt man mittels einer Pipette einen aliquoten Teil der zu untersuchenden $MgNH_4PO_4$-Lösungen fließen und in zwei weitere Kölbchen, von denen man eines an den Anfang, das andere an das Ende der Untersuchungsreihe stellt, soviel *ccm* der Vergleichslösung A oder B, daß sie möglichst der erwarteten Mg-Menge nahekommen, verdünnt mit Wasser auf 85 *ccm*, läßt aus einer kalibr. 1 *ccm*-Pipette je 1 *ccm* der schwefelsauren $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung zufließen, schwenkt um, versetzt in rascher Aufeinanderfolge jedes Kölbchen mit 3 Tropfen $SnCl_2$-Lösung und schwenkt jedes einzelne Kölbchen sofort nach Zugabe des Reduktionsmittels um. Bis zur Marke auffüllen, umschütteln, nach 10 Minuten colorimetrieren, zuerst die beiden Standardlösungen, dann die übrige Reihe. Wenn nötig, macht man einen Tastversuch oder be-

[1]) Siehe J. Tischer, Biochem. Ztschrft. **238**, 148 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 78 (1932).

trachtet die erste Serie als solchen. Bewegen sich die Farbtiefen innerhalb des Verhältnisses 1:2, so kann man auch den richtigen Wert ermitteln, wenn man zwischen Reduktion und Farbvergleich etwa 30 Minuten verstreichen läßt. Blaue Lösungen sorgfältig vor direktem Sonnenlicht schützen! Am besten im verdunkelten Zimmer colorimetrieren! Vorversuche im Original.

Mikrobestimmung des Magnesiums bei Gegenwart von Calcium: In Anlehnung an die Makromethode der P-Bestimmung in Düngemitteln von R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck[1]), „Citratmethode", wurde versucht, durch Zusatz von Ammoncitrat (mit NH_4OH bis zur Phenolphthaleinrötung neutralisierte Citronensäurelösung) vor der Ausfällung des Magnesiums die Ca-Ionen komplex zu binden. Auf Grund umfangreicher Vorversuche (zahlreiche Tabellen und Diagramme, s. Original) kommt Tischer zu dem Ergebnis, daß es für die Erlangung richtiger Werte vor allem nötig ist, durch die unten geschilderte Vorprobe die notwendige Ammoncitratmenge zu ermitteln. Vorprobe: 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung wird in einem Proberöhrchen mit 3 Tropfen 2 n-NH_4Cl-Lösung, 0,5 *ccm* 40%iger, mit NH_3 neutralisierter Citronensäure-Lösung und 5 *ccm* einer ges. NH_4NaHPO_4-Lösung versetzt; es wird so lange konz. Ammoniak eingetropft (20—25 Tropfen), bis eine Ausscheidung des Fällungsmittels eintritt, die durch anschließendes Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Die klare Lösung wird nun 1 Minute gekocht. Bleibt sie klar, so empfiehlt es sich, die Vorprobe mit einem geringen Ammoncitratzusatz zu wiederholen, um die Fällungsdauer möglichst abzukürzen. Eine beim Kochen auftretende, bleibende amorphe Trübung (Calciumphosphat) zeigt, daß die verwendete Ammoncitratmenge zur Maskierung nicht ausgereicht hat. In diesem Fall wiederholt man die Vorprobe unter Erhöhung des zugemessenen Ammoncitratzusatzes so lange, bis die Lösung klar bleibt. Die so gefundene Ammoncitratmenge ist für die nachfolgende Mikrobestimmung in 1 *ccm* der Probe mehr als ausreichend (s. Tab. 8 im Orig.) Die notwendige Fällungsdauer bei der einzelnen Analyse entnimmt man am besten den Tabellen (Orig.) Sollte aber jeder Anhaltspunkt für die ungefähren Mengen von Mg und Ca fehlen, so wäre die Filtration möglichst hinauszuschieben, wenn man nicht Ca-Trennung vorzieht. Soll man in Gegenwart verschiedener Ca-Mengen weniger als 50 γ Mg bestimmen, so empfiehlt es sich, durch Zusatz einer bekannten Mg-Menge die Mg-Ionen-Konzentration zu vergrößern und dadurch die Fällungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Bei Ca-Gegenwart ist am besten die Konzentration von etwa 100 γ Mg/*ccm* einzuhalten.

Barium: R. R. Mc Laughlin[2]) fand bei der Halbmikrobestimmung des Bariums in Ba-Hexosephosphaten folgende Fehler: 1. Zu niedrige und schwankende Werte nach Glühen des Bariumsulfats in der Leuchtgasflamme. 2. Wurde die $BaSO_4$ enthaltende Flüssigkeit heiß filtriert und die Filtration nicht wiederholt, so gingen beträchtliche $BaSO_4$-

[1]) Diese Ztschrft. **10**, 133 (1871). — [2]) Biochem. Journ. **25**, 307 (1931).

Mengen verloren. Folgende Methode wurde ausgearbeitet: Eine rund 20 *mg* $BaSO_4$ entsprechende Substanzmenge kommt in ein 150 *ccm*-Becherglas; man verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm* und erhitzt zum beginnenden Kochen. Aus einer capillar ausgezogenen Glasampulle läßt man 10 *ccm* Wasser, die mit 1 Tropfen 2 n-H_2SO_4 versetzt sind, langsam ins Becherglas tropfen, in gleicher Weise 1 *ccm* 2 n-H_2SO_4 in 10 *ccm* Wasser; schließlich gibt man 1 *ccm* 2 n-H_2SO_4 direkt ins Becherglas. Nach Bedecken mit einem Uhrglas läßt man 6—8 Stunden bei rund 90° stehen. Nach Stehen über Nacht bei 0° wird durch ein 4—5 *cm*-Filter filtriert und die Flüssigkeit vor jedem Aufgießen mit dem Glasstab aufgerührt. Nach Abfiltrieren der ganzen Flüssigkeit wiederholt man die Filtration. Nach Waschen mit destilliertem Wasser wird Filter samt Trichter bei 100° getrocknet. Das Filter wird in einem kleinen, gewogenen Pt-Tiegel langsam verkohlt, indem man nur den vorstehenden Tiegeldeckel mit kleiner Flamme erhitzt und das Papier nie brennen läßt. Hitze allmählich steigern, dann zur völligen Veraschung stark glühen. Nach Erkalten des Tiegels und Zusatz von 2 Tropfen dest. Wasser überzeugt man sich davon, ob der Rückstand naß ist. (Sonst Spritzen infolge heftiger H_2S-Entwicklung beim Säurezusatz.) Man setzt 1 Tropfen 2 n-HCl zu, nach Aufhören des Aufbrausens weitere 3—4 Tropfen, außerdem 4—5 Tropfen 2 n-H_2SO_4. Die Feuchtigkeit wird durch Erhitzen des vorstehenden Tiegeldeckels vertrieben; Kochen peinlichst vermeiden! Schließlich erhitzt man den Tiegel 20—25 Minuten auf einer elektrischen Heizplatte, um die Schwefelsäure zu vertreiben. Stellt man ihn möglichst nahe an eine rotglühende Widerstandsspule, so ergibt sich die nötige Hitze. Es empfiehlt sich, den Deckel gesondert zu erhitzen, denn die Schwefelsäure kondensiert sich leicht daran. Dann stellt man den Tiegel auf den Preglschen Cu-Block, nach 10 Minuten ins Mikrowaagengehäuse und wägt ihn nach weiteren 15 Minuten. Der leere Tiegel ist ebenso behandelt worden. Man wiederholt den Vorgang vom Zusatz der Salzsäure an, wobei das zweite Gewicht mit dem ersten auf 0,03 *mg* stimmen soll.

Zink: Zwei mikroanalytische Zinktitrationsmethoden werden von M. Mousseron[1]) angegeben. Sie beruhen auf der Fällung des Zinks als Zinkferrocyanid, das mit einem Überschuß des Fällungsmittels Kaliumzinkferrocyanid bildet:

$$K_4FeCy_6 + 2\ ZnCl_2 = 4\ KCl + Zn_2FeCy_6;$$
$$3\ Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 = 2\ Zn_3K_2Fe_2Cy_{12}.$$

Diese Verbindung ist in einem geringen HCl-Überschuß unlöslich und in beträchtlichem K_4FeCy_6-Überschuß sehr wenig löslich. Das Zinkkaliumferrocyanid darf nicht mit dest. Wasser gewaschen werden, sondern nur mit KNO_3- oder K_2SO_4-Lösung als Ausflockungsmittel. Diese Salze begünstigen auch die Fällung des Zinkkaliumferrocyanids bei 50°. Nach Abscheidung der Verbindung kann man den Stickstoff des Zinkkaliumferrocyanids in NH_3 überführen und bestimmen: Der von K_4FeCy_6 durch mehrfaches Waschen befreite Niederschlag wird mit konz. H_2SO_4 im Mikro-Kjeldahlkolben 10 Minuten erhitzt. Der

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 821 (1931).

gesamte Stickstoff wird, ohne daß HCN frei wird, in NH_3 übergeführt. Die Flüssigkeit wird nach Parnas-Wagner[1]) destilliert und das Ammoniak in 0,01 n-H_2SO_4 aufgefangen. Zurücktitriert wird aus einer Mikrobürette mit 0,01 n-NaOH (Methylrot). Berechnung: 3 Zn ⟶ 12 N; 16,35 *g* Zn ⟶ 14 *g* N; 1 *ccm* 0,01 n-H_2SO_4 ⟶ 0,14 *mg* N = 0,1635 *mg* Zn. Wurden 10 *ccm* 0,01 n-H_2SO_4 vorgelegt und n-*ccm* 0,01 n-Natronlauge beim Zurücktitrieren verbraucht, so beträgt die Zn-Menge (10—n) . 0,1635 *mg*.

Eine weitere Titriermethode beruht auf der Umsetzung des Kaliumzinkferrocyanids in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat komplexen Cyangruppe in Cyanid: Das Verfahren ist äußerlich dem von M. Mousseron und Fräulein Cros[2]) ähnlich, worin das Ferriferrocyanid, mit einer ammoniakalischen Silberlösung kochend titriert, nach folgenden Gleichungen AgCN ergibt:

$$Fe_7(CN)_{18} + 18\,NH_4OH = 18\,NH_4CN + 4\,Fe(OH)_3 + 3\,Fe(OH)_2;$$
$$NH_4CN + AgNO_3 = NH_4NO_3 + \mathbf{AgCN}.$$

Will man diese Methode auf die Zn-Bestimmung anwenden, so widersprechen die nach dieser Reaktionsgleichung geforderten Werte den tatsächlich gefundenen. Der wahre Reaktionsverlauf entspricht folgendem Schema:

$$Zn_3K_2Fe_2Cy_{12} + 12NH_4OH = 2(NH_4)_4FeCy_6 + Zn(OK)_2 + 2\,Zn(ONH_4)_2 + 6H_2O;$$
$$2\,(NH_4)_4FeCy_6 + 8\,AgNO_3 = \mathbf{2\,Ag_4FeCy_6} + 8\,NH_4NO_3.$$

Ausführung: Man bringt in ein Zentrifugenrohr 1 *ccm* Zinklösung, 5 *ccm* Wasser und 10 Tropfen 5%ige K_4FeCy_6-Lösung. Nach Erwärmen auf etwa 50° setzt man 0,5 *g* pulv. KNO_3 zu. Alsbald flockt die Fällung aus und ballt sich zusammen, wird nach ½ Stunde zentrifugiert, dann nach Zentrifugieren und Abgießen mit 2 *ccm* 5%iger KNO_3-Lösung von 50° gewaschen. Der Bodensatz wird mit ein wenig Wasser aufgerührt. Man kocht nach Zusatz von 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung und 10 Tropfen Ammoniak 1 Minute. Nach raschem Abkühlen gibt man 20 Tropfen HNO_3 zu, um Ag_4FeCy_6 auszufällen. Nach Zusatz von 15 Tropfen 5%iger Ferriammoniumalaun-Lösung titriert man aus einer Mikrobürette mit 0,01 n-NH_4CNS-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung. n *ccm* 0,01 n-NH_4CNS-Lösung entspr. (10—n) . 0,243 *mg* Zn nach dem Schema:

3 Zn ⟶ 8 $AgNO_3$; 6,54 *g* Zn ⟶ 8/3 . 1000 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung;
1 *mg* Zn ⟶ 4,08 *ccm* 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung;
1 *ccm* 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung ⟶ 0,243 *mg* Zn.

Nach dieser Methode kann man die nach G. Bertrand und M. Javillier[3]) erhaltenen Resultate kontrollieren.

Mikro-Zink-Bestimmung in Gegenwart verschiedener Metalle: Die tierische oder Pflanzenasche wird mehrmals mit Salzsäure abgeraucht, dabei werden Kieselsäure und $CaSO_4$ abgeschieden. Die Lösung wird in ein Zentrifugenrohr gebracht und mit Ammoniak neutralisiert; dann wird 1 *g* Citronensäure zugesetzt und bei 60° mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 783 (1930). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **1**, 63 (1907); [4] **3**, 114 (1908); vergl. diese Ztschrft. **49**, 600 (1910).

H_2S gesättigt. Nach Zusatz von einigen *ccm* Ammoncitratlösung und 1 *ccm* Ammoniak läßt man 24 Stunden verschlossen stehen. Die Sulfidfällung wird zentrifugiert, zweimal mit 5%iger, mit H_2S gesättigter Essigsäure gewaschen und in einer Mindestmenge von HCl und HNO_3 gelöst. Nach Erhitzen zum Kochen wird zumindest 1 Stunde lang eine Eisenlamelle zur Cu-Ausscheidung eingetaucht. Die Flüssigkeit wird mit einem Cl-Strom behandelt, dann wird 5%ige Na_2CO_3-Lösung bis zur schwachen Opalescenz zugesetzt, die man durch Zusatz von 2%iger Salzsäure zum Verschwinden bringt. Man gießt $BaCO_3$-Milch ein; nach andauerndem Rühren läßt man ½ Stunde stehen und zentrifugiert. Der Bodensatz (Fe, Mn, Al) wird zweimal mit 2%iger Ammonchloridlösung gewaschen. Die Waschwässer und Filtrate werden vereinigt und zum Verjagen des Chlors zum Kochen erhitzt. Dann wird, falls nötig, Ni durch Dimethylglyoxim entfernt und mit 10 Tropfen 5%iger K_4FeCy_6-Lösung versetzt. Das so gefällte Zn-K-Ferrocyanid wird nach ½ Stunde gewaschen (durch Zentrifugieren und Dekantieren mit heißer, 5%iger KNO_3-Lösung) und dann wie oben mit der Silberlösung titriert.

Cer: In einer sehr ausführlichen Arbeit geben R. Vanossi und R. Ferramola[1]) nach einem Überblick über die bisher bekannten cerimetrischen Methoden eine Vorschrift zur Bereitung der Cerisulfatlösung (s. Orig.!). Die Verfasser haben gefunden, daß die Lösung, unabhängig von der Herstellungsart, gekocht werden soll, um reduzierende Verunreinigungen der Säure und des Wassers zu entfernen. Nach V. Cuttica und L. Bonamici[2]) darf die Temperatur während des Lösens des Cersalzes oder -oxyds in n-H_2SO_4 nicht zu hoch steigen, wegen merklicher Reduktion des Cerisulfats zu Cerosalz. Die Titerstellung der $Ce(SO_4)_2$-Lösung erfolgt A) nach der H_2O_2- oder $KMnO_4$-Methode[3]), B) mit Natriumoxalat, C) mit K_4FeCy_6: Man arbeitet z. B. mit 25 *ccm* etwa 0,05 n-K_4FeCy_6-Lösung bei einem Anfangsgesamtvolumen von 100 *ccm* mit 5 *ccm* H_2SO_4 (1:1). Der Flüssigkeit wird einer der nachstehend bei der Mikrocerimetrie erwähnten Indikatoren (z. B. Methylviolett) zugesetzt. Der Farbenumschlag ist scharf und der Leerwert zu vernachlässigen (0,002—0,004 *ccm*), die Ausflußgeschwindigkeit (Ripper-Bürette) ist unwesentlich und die Acidität bloß nach dem beobachteten Umschlag abzustufen. Die Bestimmung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Resultate genau; sie entsprechen den mit Oxalat erhaltenen. D) Nach der Ferrosulfat- und Indikatormethode. (Nach den Verfassern ist die K_4FeCy_6-Methode die beste.) Schließlich wird die Verwendbarkeit von 0,0005 n-Cer-Lösungen geprüft. Eine solche läßt sich nach der für die 0,1 n-Lösung angegebenen Methode bereiten; es ist besser, sie aus 0,1 n- oder aus 0,05 n-Lösung herzustellen. Zur Erzielung einer genau 0,0005 n-Cerlösung wurde die 0,05 n-Cerlösung durch Wägung eingestellt oder ihre Dichte ermittelt und die dem nötigen

[1]) An. Asoc. quim. argent. **20**, 96 (1932); — [2]) Gazz. chim. ital. **53**, 761 (1923). — [3]) G. von Knorre, vergl. diese Ztschrft. **42**, 448 (1903); siehe R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle (1927).

Volumen entsprechende Wassermenge zugesetzt. Bei der Titration wurde Methylviolett verwendet. Bei diesen Titrationen ist der wichtigste Fehler der Umschlagsfehler: 0,05 *ccm* in einem Endvolumen von 40—50 *ccm*, entspr. 0,2% Differenz zweier Bestimmungen bei 25 *ccm*. Titerstellung mit Ferrocyanid oder -sulfat. Eine 0,05 n-Cerlösung zeigt nach 3 Monaten Titerkonstanz innerhalb 0,1% (Säurekonz. n, 5 n, 10 n), eine 0,005 n-Lösung zeigt bei abnehmender Acidität starke Titerveränderung. (Vor Bereitung 30 Minuten gekochte Lösungen in n-H_2SO_4 zeigen nach 2 Wochen langer Aufbewahrung im Dunkeln keine, aber nach 8stündiger Sonnenbestrahlung eine Titeränderung von 3,4%.) Von den ausgedehnten Indikatorversuchen sei nur erwähnt, daß für alle Cersalzkonzentrationen bis 0,0005 n insbesondere Malachitgrün, Methylviolett, Methylgrün 00 und Methylenblau in Betracht kommen. Das Methylenblau zeigt den Übelstand, daß bei Cerkonzentrationen von 0,0005 n die Farbtonentwicklung zu rasch eintritt. Alle vier Indikatoren sind innere, die ersten drei sind umkehrbar. Diphenylamin läßt sich, bei Verwendung als innerer Indikator, nur in folgender Konzentration anwenden: 0,1—0,3 *ccm* seiner 0,01%igen Lösung in H_2SO_4 (D 1,84) auf 15 *ccm* Probeflüssigkeit. In größerer Menge wird es merklich vom Reagens oxydiert. Als äußerer Indikator ist es auch in 0,01%iger Konzentration anwendbar. Das Indigokarmin ist ausschließlich als äußerer Indikator zu verwenden (Konz. 0,02%). Die Umschläge all dieser Indikatoren erfordern passende Acidität der Flüssigkeit zu ihrer Erkennbarkeit. Malachitgrün, Methylviolett und Methylgrün lassen sich zum qualitativen Nachweis des 4wertigen Cers verwenden: In Proberöhrchen wurden 0,1 n-, 5 n- und 20 n-H_2SO_4 gebracht, und für jede Serie wurden je 0,05, 0,1, 0,2 und 0,3 *ccm* der Cerlösung zugesetzt. Nach Überschichten der Farbstofflösung (1 *ccm* der Lösung in Tab. VIII des Orig.) wurde der Ring beobachtet, im Vergleich mit demjenigen, der mit Säure gleicher Konzentration ohne Cer hervorgebracht wurde. Neben dem grünlichen, von der Säure herrührenden Ton beobachtete man das für Cer spezifische Orange. (Empfindlichkeitsmaximum bei einer Acidität von mindestens 5 n.) Unter diesen Bedingungen ist die Erfg. 0,000008 *g* Ce/5 *ccm* saurer Flüssigkeit. Bei Zusatz von 1 Tropfen Farbstofflösung ist die Beobachtung weniger scharf. Schließlich versuchen die Verfasser, die von ihnen beobachtete scharfe und augenblickliche Entfärbung des Indigokarmins durch $Ce^{''''}$ zu einer Methode zur Bestimmung von Indigo durch Cer und umgekehrt in 0,0005 n-Konzentration auszuarbeiten, wobei dieser Farbstoff gleichzeitig als reduktometrisches Agens und Indikator dienen sollte. Da aber die Reduktion nicht stöchiometrisch verläuft und Acidität, Ausflußgeschwindigkeit usw. sie insbesondere dann stark beeinflussen, wenn Cer mit Indigokarmin titriert wird, hat die Bestimmung einstweilen keine praktische Bedeutung.

Es wurden die untersten Bestimmbarkeitsgrenzen reduzierender Substanzen festgelegt, die mit dem Cer vollständig reagieren. Diese war in je 1 *ccm* ihrer 0,0005 n-Lösung z. B. bei $Fe^{''}$: 0,028 *mg* mit einem Umschlagsfehler von 2% für ein Vol. von 5—7 *ccm*. Dieser Fehler

nimmt mit Zunahme des Reagensverbrauchs ab; in diesem Fall entspricht unter sonst gleichen Bedingungen einem Verbrauch von 4 *ccm* ein Fehler von 0,5%.

Wolfram: In Pincussens methodischen Mitteilungen XV führt B. Minz[1]) die Vorarbeiten über den Wolframphosphorkomplex fort, die er mit L. Politzer und A. Rothmann ausgeführt hat und die von L. Pincussen und W. Roman[2]) in Pincussens XIV. Mitteilung veröffentlicht worden sind. Ein dem Phosphormolybdänblau analoges Phosphorwolframblau erhält man nur, wenn man von Phosphorwolframsäure, nicht aber, wenn man von löslichen Wolframaten ausgeht, Phosphorsäure oder Natriumphosphat und H_2SO_4 zusetzt und mit Hydrochinon und Carbonatsulfit (80 *g* Na_2CO_3, 15 *g* Na_2SO_3 zu 200 *ccm* H_2O) behandelt. Aber eine von Phosphat-Ion freie Na_2WO_4-Lösung in H_2SO_4 gibt nach Reduktion mit Hydrochinon unter Aufkochen und nachheriger Alkalisierung mit Carbonatsulfitlösung eine sehr beständige grünblaue Färbung. Hier liegt wahrscheinlich keine Heteropolysäure vor, sondern ein Wolframoxyd (ähnlich dem blauen W_2O_5?). Die Reaktion wird durch Phosphat-Ionen verhindert und auch durch Ferri-Ionen infolge der Oxydation des Hydrochinons empfindlich gestört. In geringen Konzentrationen kann das Eisen, der Katalysator der Hydrochinonoxydation, durch KCN „vergiftet", also diese Störung ausgeschaltet werden. Si, $CaCl_2$ und NaCl stören nicht. Soll also W in eisen- und phosphorhaltiger Lösung nachgewiesen werden, so muß man es isolieren (Blut!). Das Eisen wird durch tropfenweisen Alkalizusatz in Siedehitze als $Fe(OH)_3$ gefällt und abzentrifugiert. In der überstehenden Flüssigkeit ist Wolfram stets quantitativ nachweisbar. Zur Entfernung des Phosphors wird die Probeflüssigkeit im Pt-Tiegel eingedampft; nach tropfenweisem Zusatz konz. Schwefelsäure wird diese 4—5mal abgedampft, um die flüchtigere Phosphorsäure zu vertreiben (?). Das Wolfram bleibt im Tiegel zurück, läßt sich durch 1—2 *ccm* 3%ige Lauge herauslösen und wie folgt bestimmen: Die Probelösung (1—2 *ccm*) wird mit 1 *ccm* n-H_2SO_4 angesäuert, dann werden 2 *ccm* konz. Hydrochinonlösung (8 *g* auf 200 *ccm* H_2O) zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen und folgender Abkühlung folgt dann der Zusatz von 3 *ccm* Carbonatsulfitlösung. Dabei tritt deutliche Blaugrünfärbung auf, die etwa 10 Minuten unverändert anhält. Man colorimetriert sofort im Bürker-Colorimeter[3]). Bei kleineren Mengen als 0,5 *mg* W nimmt man nur die halben Reagenzienmengen und benutzt Mikrocolorimetergefäße.

Gold: Über eine Mikroanalyse von Gold mittels aktivierter Kohle berichtet Tsunesaburo Asada[4]). Eine wäßrige Goldchloridlösung, von der 100 *ccm* rund 2×10^{-6} *g* Gold enthalten, wurde mit 50 *mg* Kohleteilchen (aktive Kohle) in einer Flasche gemischt. Der Goldgehalt wurde

[1]) Biochem. Ztschrft. **234**, 19 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **233**, 344 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 60 (1928); **78**, 163 (1929). — [4]) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **15**, Nr 304, Bull. Inst. physical chem. Res. (Abstracts) Tokyo, **10**, 47 (1931).

zuerst aus dem Gehalt der Lösung und ihrem Gewicht sehr genau berechnet. Die Hauptmenge des gelösten Goldes wurde durch die Kohleteilchen adsorbiert. Diese Teilchen wurden abzentrifugiert, dreimal gründlich mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und mit 200 *mg* goldfreiem Bleiformiat in einem kleinen Porzellantiegel gemischt. Der Tiegel wurde im elektrischen Ofen in schwachem Luftstrom auf 500° erhitzt, wodurch die Kohle in rund 90 Minuten verglüht, das Bleiformiat aber zu einigen Bleikügelchen reduziert wurde. Das von der Kohle adsorbierte Gold in den Bleikügelchen wurde nach F. Haber und J. Jaenicke[1]) bestimmt. Aus der Tabelle im Orig. ergibt sich, daß die Summe des von den Kohleteilchen adsorbierten und des in Lösung gebliebenen Goldes innerhalb der Versuchsfehler der ursprünglichen Goldmenge gleich ist. Die Kohleteilchen haben rund 97,5% des Goldes aus der Goldchloridlösung adsorbiert, die 1 Teil Gold auf 5×10^7 Teile Wasser enthält.

Kupfer: Die Mikrobestimmungsmethode des Cu-Ions von Ch. Zbinden[2]) benutzt die jähe Potentialänderung am Ende der Elektrolyse in der Form, daß die Stromänderungen während der Lösung des an der Kathode abgeschiedenen Kupfers verfolgt werden. Man beobachtet eine regelmäßige Stromänderung, aber einen jähen Stromabfall nach beendeter Lösung. Apparatur (Abb. 11): Akkumulatorenbatterie, 4 V (A); Wheatstonesche Brücke (R); Elektrolysenapparat (E) (Pt-Tiegel, 20 *ccm* Inhalt als Kathode und Pt-Draht als Anode); Kommutator (C); Milliampèremeter (MA) von Hartmann & Braun. Ausführung: Man bringt die Kupfer als Sulfat enthaltende Lösung nebst einem Tropfen H_2SO_4 ins Elektrolysengefäß. Nach beendeter Elektrolyse wird umgepolt und der Strom durch langsames Verschieben des Schlittens (K) konstant erhalten. Man vermerkt den Beginn des jähen Spannungsabfalls. Sind die Dauer der Auflösung t (in Sek.) und die Stromstärke i bekannt, so läßt sich die Cu-Menge leicht nach der Gleichung $x = 0.0003294 \cdot i \cdot t$ berechnen, worin 0,0003294 die von einem Strom von 1 MA abgeschiedene Cu-Menge ist. Mittlerer Fehler von 3,3% bei einer Menge von 0,00636 *mg*.

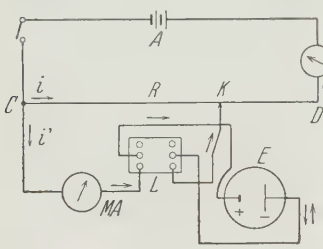


Abb. 11.

Eine titrimetrische und eine colorimetrische Mikrokupferbestimmung hat J. Golse[3]) ausgearbeitet. Die erste beruht auf der Reaktion von G. Spacu[4]), deren Prinzip die Überführung der Cuprisalze in $[CuPy_2] \cdot (SCN)_2$ bildet[5]). Sie läßt sich zur Bestimmung sehr kleiner Cu-Mengen (0,1 *mg*) verwerten. Da Zn und andere Metalle, die

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **147**, 156 (1925); vergl. diese Ztschrft. **78**, 468 (1929). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 35 (1931); Ann. Chim. anal. appl. **13**, 299 (1931). — [3]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **69**, 247 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3090 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924). — [5]) J. Golse, vergl. diese Ztschrft. **90**, 449 (1932).

das Kupfer oft begleiten, gleichfalls komplexe Sulfocyanate mit Pyridin bilden, die wasserunlöslich, aber chloroformlöslich sind, wird das Kupfer wie folgt abgetrennt: Die Probelösung wird mit 2 *ccm* H_2SO_4 und 2 *ccm* $HgCl_2$-Lösung (13,55 *g/l*) bei einem Volumen von 200 *ccm* (mit 5 *ccm* bei mehr als 200 *ccm* Cu-haltiger Flüssigkeit) versetzt und aufgekocht, dann werden 2,5, bezw. 5 *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung zugesetzt. Nach $^1/_4$ stündigem Kochen werden die Sulfide von Hg und Cu rasch abfiltriert und gewaschen, getrocknet und geglüht. Den Glührückstand auf dem Wasserbad behandelt man mit Königswasser, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 0,5 *ccm* HCl und raucht ab. Man gibt in das Schälchen, in dem das Kupfer jetzt als Cu˙˙ vorliegt, 6 *ccm* 0,1 n-Na-Acetatlösung und 6,1 *ccm* Wasser, versetzt die Lösung (10 *ccm*) mit 1 *ccm* Pyridin, 5 *ccm* 0,05 n-NaCNS-Lösung (5 *g l*), 20 *ccm* Chloroform und schüttelt durch. Die wäßrige Schicht —Waschwasser wird zur Trockne verdampft. Ebenso werden 5 *ccm* NaCNS-Lösung + 5 *ccm* Na-Acetatlösung abgedampft (Vergleichslösung). Zur Rhodanbestimmung löst man beide Abdampfrückstände in je 5 *ccm* Wasser und versetzt mit 20 *ccm* Hypobromitlösung [5 *ccm* Br, 50 *ccm* Natronlauge (D 1,32—36), 1 *g* KJ/*l*], entspr. 1 *g* Br für 200 *ccm* Cu-Lösung; nach 15 Minuten gibt man je 10 *ccm* 0,2 n-KJ-Lösung nach Durchmischen mit 10 *ccm* 0,2 n-HCl zu. Man fügt unter Schütteln 25 *ccm* 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu und schließlich aus einer Bürette 0,02 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung bis zum Verschwinden des überschüssigen Jods. Sind N und n die beim Blindversuch und mit Cu-Lösung verbrauchten Mengen 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, so ist der Cu-Gehalt der Probe $= {}^1/_{10}$ (N—n) *mg*. Das Verfahren eignet sich zur Cu-Bestimmung in Erden, biologischen Produkten, Nahrungsmitteln usw. Die colorimetrische Bestimmung[1]) beruht 1. auf der Reduktion der Cu(2)-Salze durch HCN und Alkalicyanide zu Cu(1)-Salzen und Bildung komplexer löslicher Verbindungen mit letzteren, falls das Cyanid im Überschuß angewendet wird, 2. auf der Eigenschaft der Cu-Salze, saure Molybdatlösungen unter Blaufärbung zu reduzieren. Die Reaktion tritt augenblicklich ein, wenn man eine Lösung von Cuprisalz in überschüssigem Kaliumcyanid mit saurem Molybdänreagens in einer Menge, die zur Neutralisation der Cyanidalkalität ausreicht, versetzt. Die Blaufärbung ist noch bei Gegenwart einiger Tausendstel *mg* Cu sichtbar. Ausführung: A) Bestimmung von Hundertstel-Milligrammen Cu. Vergleichslösung: 3,925 *g* kryst. Kupfersulfat in 100 *ccm*, entspr. 0,01 *mg* Cu in 0,2 *ccm* (??)[2]). Man gibt in 11 farblose Gläser 0,2, 0,4 usw. *ccm* Cu-Lösung, verdünnt mit H_2O zu 5 *ccm*, fügt 2 *ccm* einer Lösung von HCN, die aus einer Lösung von 2,5 *g* $HgCy_2$, 2,5 *g* NaCl in 50 *ccm* H_2O mit 10 *g* granuliertem Zinn nach der Reaktion:

$$2\,Hg(CN)_2 + 2\,NaCl + Sn + 2\,H_2O = Hg_2(CN)_2 + 2\,NaCl + Sn(OH)_2 + 2\,HCN$$

bereitet ist, hinzu, dann 2 *ccm* saures Molybdatreagens und vergleicht die Farbintensität mit der in gleicher Weise behandelten Probe. Zum

[1]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **69**, 270 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3090 (1932). — [2]) So im Chem. Zentrbl.; es muß ein Druckfehler vorliegen, da die so dargestellte Lösung 2 *mg* Cu in 0,2 *ccm* enthält.

Colorimetrieren kann man auch eine Lösung von 2,6 *ccm* 0,1%iger Kongorotlösung + 50 *ccm* Wasser und 0,05 n-H_2SO_4 verwenden. Die Farbe von 5 *ccm* Kongorotlösung + 4 *ccm* H_2SO_4 entspricht genau der von 0,1 *mg* Cu in 5 *ccm* Wasser durch 2 *ccm* HCN-Lösung und Molybdänreagens erzeugten. 0,5 *ccm* Kongorotlösung zu 9 *ccm* mit 0,05 n-H_2SO_4 verdünnt, entsprechen 0,01 *mg* Cu usw. B) Bestimmung von Tausendstel-Milligrammen Cu: In 20 Reagensgläschen gibt man die $^1/_{1000}$ *mg* entsprechenden Mengen Kongorotlösung und füllt mit der H_2SO_4-Lösung zu 10 *ccm* auf. Die Cu-Lösung, die 0—0,02 *mg/ccm* enthält, wird mit je 0,5 *ccm* HCN- und Molybdänreagens versetzt und colorimetriert. Liegen die Cu-Gehalte noch unter dieser Größenordnung, so können sie in der Weise konzentriert werden, daß man z. B. die Lösung (100 bis 200 *ccm*) mit 1 *ccm* Pyridin und 10 *ccm* 0,1 n-KCNS-Lösung versetzt und mit 20 *ccm* $CHCl_3$ ausschüttelt (vergl. voriges Ref.). Die $CHCl_3$-Lösung des komplexen Cu(2)-Dipyridinrhodanids wird mit 0,5 *ccm* HCN-Lösung geschüttelt und die wäßrige Schicht mit 1 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* saurem Molybdänreagens versetzt und colorimetriert. So lassen sich kleinste Cu-Spuren innerhalb 10 Minuten ermitteln.

Quecksilber: Da F. Patat[1]) fand, daß bei der Hg-Mikroelektrolysenmethode von A. Stock und R. Heller[2]), vor allem bei Mengen unter 0,3 *mg*, oft Trübungen der Elektrolysenflüssigkeit und fehlerhafte Resultate auftraten, arbeitete er folgendes Verfahren aus: Das metallische Quecksilber wird in ½—2 *ccm* konz. HNO_3 gelöst, die Lösung im Meßkolben auf Volumen gebracht und ein Teil davon elektrolysiert. Der Apparat ist dem Stockschen nachgebildet. 1. Das Elektrolysengefäß ist ein möglichst schmales und hohes Bechergläschen, das nach der Menge des Elektrolyten (8—20 *ccm*) dimensioniert ist. 2. Das Quecksilber wird auf einem 6—8 *cm* langen, 0,3 *mm* starken Golddraht kathodisch niedergeschlagen. 3. Die Anode ist ein Pt-Draht, der zu einer schmalen Spirale gedreht ist. Die Drähte sind knapp über dem Elektrolysengefäß abgebogen und werden erst in einiger Entfernung zwischen Messingplättchen geklemmt, um Benetzung der Klemmen zu vermeiden. 4. Ein Uhrgläschen, das wiederholt mit einigen Tropfen Wasser abgespült wird, verhindert Verspritzen. Die Lösung ist nur 0,1 n-sauer. Auch in 2 n-Lösung läßt sich gut elektrolysieren, nur ist der Niederschlag dunkler und poröser. Klemmspannung 3 V; 0,015—0,080 A, je nach Säurekonzentration, bei sonst gleichen Bedingungen. Die aufsteigenden Gasblasen an den Elektroden rühren, wenn das Elektrolysengefäß schmal genug ist. Bei rund 0,025 A dauert die Elektrolyse 15 Stunden. Nach beendeter Elektrolyse wird der Golddraht unter Spannung aus dem Bad entfernt und durch Eintauchen in Wasser gewaschen. Die Golddrähte werden über Phosphorpentoxyd, besser über mit konz. H_2SO_4 getränktem Asbest 24 Stunden getrocknet. Als Exsiccator dient ein Wägeglas (3 × 6 *cm*). Eine gute Mikrowaage (Genauigkeit 0,002 *mg*) genügt. Fettfrei arbeiten und kleine Säurekonzentration einhalten! Für Golddrähte

[1]) Mikrochemie **11**, 16 (1932). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 466 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 94 (1926).

angegebener Größe ist 0,9 *mg* die größte festhaftende Menge. Bei größeren Mengen muß man einen längeren, spiralig gedrehten Golddraht nehmen! Hg läßt sich auch aus schwach salpetersaurer Lösung eines Hg-Salzes bestimmen. Die meisten organischen Säuren stören. Der Verfasser weist darauf hin, daß nach der von ihm beschriebenen Anordnung das Quecksilber noch in $^1/_{10}$ der von A. Verdino[1]) angegebenen Menge organischer Substanzen bestimmbar wäre. (Die Methode dürfte sich vor allem für Hg-Bestimmungen in Ausscheidungen des Organismus eignen.)

Thallium: Zur Schnellbestimmung kleiner Tl-Mengen neben Pb und Bi von F. Pavelka und Hermine Morth[2]) genügt der 20. bis 100. Teil der von L. Moser und W. Reif[3]) zu ihrer Thalliumchromatfällungsmethode verwendeten Substanzmenge, wobei die absoluten Fehler rund um eine Zehnerpotenz niedriger sind. Tl reagiert in salpetersaurer Lösung mit Phosphormolybdänsäure unter Bildung von Thalliumphosphormolybdat. Bei Gegenwart überschüssiger Phosphormolybdänsäure bleibt diese Verbindung als gelbes Hydrosol in Lösung, das weder filtrier- noch zentrifugierbar ist. 40 γ/*ccm* geben nach einigen Minuten deutliche Trübung, die beim weiteren Verdünnen nicht verschwindet. $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ reagieren in salpetersaurer Lösung nicht mit Phosphormolybdänsäure. $Hg^{\cdot}$ gibt in schwach saurer Lösung einen Niederschlag, der sich nach weiterem HNO_3-Zusatz auflöst. K- und NH_4-Salze stören. Das Tl-Sol löst sich in HCl beim Erwärmen, sowie in Alkali und Alkalicarbonat. Ausführung: Eine Tl-Lösung, die im *ccm* 20—100 γ Tl (z. B. $TlNO_3$) enthält, wird mit 2—3 Tropfen Salpetersäure (1:1) und 2—4 Tropfen 5%iger Phosphormolybdänsäure (Merck) versetzt. 5 Minuten stehen lassen, nach Auffüllen auf bekanntes Volumen (z. B. 10 *ccm*) mit einer Trübung vergleichen, die mittels gestellter $TlNO_3$-Lösung (bei den Verfassern 50 *mg/l*) in gleicher Weise erzeugt wird. Autenrieth-Colorimeter[4]), besser Hahn-Colorimeter[5]). Aus den Tabellen im Orig. geht hervor, daß Tl in wenigen Minuten auch neben der 50fachen Blei- und 30fachen Wismutmenge bestimmbar ist. Die absoluten Fehler liegen meist unter 0,0004 *mg* Tl; größter Plusfehler: + 5,8%, größter Minusfehler: — 6,0%.

Kohlensäure. Josef Lindner und N. Figala[6]) verbessern die mikroanalytische Mikrokohlensäurebestimmung. Sie fanden, daß die Bestimmung nach J. Lindner und Fr. Hernler[7]) mittels Auffangens des Kohlendioxyds in Baritlauge und Zurücktitrierens mit Säure an dem Fehler litt, daß vom Carbonatniederschlag Hydroxyd eingeschlossen wurde, was einen empirischen Umrechnungsfaktor nötig machte. Auf Grund von Verbesserungen, die J. Lindner[8]) und

[1]) Mikrochemie **6**, 5 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **83**, 310 (1931). — [2]) Mikrochemie **11**, 30 (1932). — [3]) Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 215 (1929). — [4]) Diese Ztschrft. **52**, 137 (1913). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 365 (1932). — [6]) Mikrochemie **10**, 440 (1932). — [7]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 191 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 106 (1933). — [8]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925).

J. Lindner und Fr. Hernler[1]) bei einer Makroausführung der Methode anwendeten, wurde die Mikroapparatur wie folgt abgeändert: 1. Zur Erzeugung bekannter CO_2-Mengen wurde wieder reines wasserfreies Natriumcarbonat, wie für die Titerstellung auf Gewichtskonstanz gebracht, verwendet. Um kleine Carbonatproben unter 1 *mg* noch genau bestimmen zu können, wurde mit kohlensäurefreiem Wasser eine ungefähr 2%ige Lösung hergestellt, der dann die entsprechende Menge mit Wägepipette entnommen wurde. Der CO_2-Entwicklungsapparat ist im Original abgebildet. Kautschukverbindungen sind vermieden. Auf die Zuleitungsröhre ist ein Natronkalkrohr, auf das Ableitungsrohr das Absorptionsgefäß zur Aufnahme der Baritlauge aufgeschliffen. Die Na_2CO_3-Lösung wird mit Wägepipette in den birnförmigen Teil des Zersetzungsgefäßes gebracht; zur Vermeidung des CO_2-Zutrittes wird CO_2-freie Luft durchgeleitet. Durch Indikatorzusatz erkennt man, ob genügend HCl zugesetzt ist. Nach Einsetzen des Tropftrichters mit HCl wurde weitere 20 Minuten CO_2-freie Luft durchgeleitet, darauf das Absorptionsgefäß mit Baritlauge — etwa 2 *ccm* — angebracht und eine hinreichende Menge HCl zufließen gelassen. Das Zersetzungsgefäß wurde nach Entbindung der Kohlensäure in ein kaltes Wasserbad getaucht und durch Anheizen des Bades auf 100° gebracht, wodurch plötzliche Temperatursteigerung vermieden wurde. Der Luftstrom wurde anfangs auf 150, nach Erreichen der Siedetemperatur auf 200 *ccm*/Stunde eingestellt und im ganzen $^3/_4$ Stunden in Gang gelassen. Sonst wie bei J. Lindner und Fr. Hernler[2]). 2. Die Titration wird wie bei J. Lindner und Fr. Hernler ausgeführt. (Titer der Salzsäure gegen Na_2CO_3:0,04935, der Baritlauge:0,054415; Titer der Salzsäure gegen Baritlauge (Phenolphthalein):0,49565.) Die Baritlaugeflasche ist innen zu paraffinieren. Lösungen 0,05 n. Nach dieser Ausführungsart fallen die Werte auch ohne Umrechnungsfaktor richtig aus.

Schwefel: Philip C. Scherer und W. W. Sweet[3]) bestimmen Mikromengen reduzierbarer Schwefelverbindungen insbesondere in Zellstoff, Packpapier und Viscosefäden durch langsame Reduktion von Schwefelverbindungen mittels eines in Gegenwart von Salzsäure stark reduzierenden Metalls zu Schwefelwasserstoff, der, aus dem Gefäß vertrieben und einseitig auftreffend, über einen Streifen trocknen Bleiacetatpapiers geleitet wird. Enthalten die entwickelten Gase den Schwefelwasserstoff in gleicher Konzentration, so zeigen die auf dem Probestreifen erzeugten Anfärbungen für aufeinanderfolgende Bestimmungen vergleichbare Länge und Farbstärke.

I. Reduktion:

$$Na_2SO_3 + 2\,HCl + 6\,[H] \longrightarrow 2\,NaCl + H_2S + 3\,H_2O;$$

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl + 8\,[H] \longrightarrow 2\,NaCl + 2\,H_2S + 3\,H_2O;$$

$$Na_2S + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2S; \quad Al + 3\,HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3\,[H].$$

II. Farbbildung: $Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \longrightarrow PbS + 2\,CH_3COOH.$

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 462 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 52 (1928). — [2]) a. a. O. — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 103 (1932).

Erfordernisse: Der Apparat (Abb. im Orig.) besteht aus einem 250 *ccm*-Pyrex-Erlenmeyerkolben, der, mit porenfreiem Kork befestigt, ein Glasrohr von 6 *mm* Lumen und beliebiger Länge zur Aufnahme des Reduktionsstreifens trägt, das 5 *cm* von dem Ende an, das im Kork steckt, schwach eingeschnürt ist. Vor jeder Bestimmung wird ein Bäuschchen reinster Watte ins untere Rohrende gesteckt. Reagenzien: 1. Die Probestreifen werden durch Tränken von Filtrierpapierbögen mit 1%iger Bleiacetatlösung, Auspressen, Trocknen im Dunkeln und Zerschneiden in 5 *mm* breite und beliebig lange Streifen bereitet. Sie werden in mit Kork verschlossenen Proberöhrchen im Dunkeln aufbewahrt, sind aber alle 14 Tage frisch zu bereiten. 2. Das destillierte Wasser wird, falls keine noch größere Reinheit verlangt wird, nach Ch. A. Kraus und W. B. Dexter[1]) bereitet, ausgehend von gewöhnlichem, mit etwas $KMnO_4$ und NaOH versetztem dest. Wasser. Es wird zur Entfernung etwa darin enthaltenen Sauerstoffs kurz vor Gebrauch gekocht. 3. Schwefelfreie konz. Salzsäure pro anal. wird auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens verdünnt und in dicht verschlossener Flasche aufbewahrt. 4. NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration werden aus reinsten Präparaten, die (nach dieser Methode geprüft) schwefelfrei sind, unter Hydrochinonzusatz (0,1 *g*/*l*) bereitet. Standardlösung: Durch Verdünnen einer 0,5 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (mit Jodlösung gestellt) auf einen Gehalt von 0,000001 *g* S/*ccm*. Die Lösung enthält 5,0 *g* NaOH und 0,1 *g* Hydrochinon im *l* und wird außer Gebrauch im Dunkeln aufbewahrt. 6. Aluminiumreduktionsstreifen: Reine Al-Folie in 1,5 *ccm* breite, 3 *cm* lange und 1—1,5 *mm* dicke Streifen geschnitten. Sie werden knapp vor Gebrauch durch Einlegen in 1%ige Salzsäure auf 1 Minute und gründliches Waschen mit dest. Wasser gereinigt. Ausführung: Die gewogene Probe oder ein aliquoter Teil ihrer Lösung wird in 30 *ccm* 0,5%iger Natronlauge 10 Minuten gerade bis unter den Siedepunkt erhitzt. Nach Zusatz von 2 Reduktionsstreifen und 30 *ccm* der Salzsäure wird sofort mit dem Kork samt vorher gedämpftem und getrocknetem Rohr verschlossen. Ein Probestreifen wird bis an die Einschnürung eingeführt. Nach beendeter Reaktion, meist nach 2 Stunden, wird nach Entfernen des Stopfens der Probestreifen herausgeschüttelt und mit Standards von 0,000001—0,00001 *g* S verglichen, die durch Ersatz von 1—10 *ccm* der 0,5%igen NaOH-Lösung durch ein gleiches Volumen der Schwefelstandardlösung und obenerwähnte Behandlung hergestellt sind. Die kleinste Abweichung von dieser Arbeitsweise bringt falsche oder fleckige Töne hervor. Gewöhnliches dest. Wasser enthielt nach dieser Methode 0,000002 *g* S/50 *ccm*. Von 0,000001—0,0000015 *g* S werden vergleichbare Färbungen erzielt. Darüber hinaus läßt sich der Schwefel höchstens in Vielfachen von 0,000005 *g* bestimmen. Oberhalb 0,00001 *g* versagt die Methode.

Mit seiner Mikrobestimmung von Sulfaten auf nephelometrischem Weg als $BaSO_4$ erweitert Chatron[2]) den Anwendungs-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2468 (1922). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 321 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1456 (1931).

bereich seiner volumetrischen Sulfatbestimmung nach der Benzidinmethode[1]) (in Lösungen von 1—0,06 *mg* S/*ccm*) nach unten. Die nephelometrische Methode ist eine Modifikation des Verfahrens von W. Denis und L. Reed[2]). Der Fehler beträgt bei 20 *mg* S im *l* 5%, bei 10 *mg* 10%. Die erwähnte Methode von Denis und Reed ist eine nephelometrische Bestimmung der Sulfate und des Gesamtschwefels nach der Enteiweißung und Oxydation des Neutralschwefels im letzten Falle mit Zinknitratreagens (25 *g* $Zn(NO_3)_2$, 25 *g* NaCl, 10 *g* NH_4Cl auf 100 *ccm* Wasser) als $BaSO_4$ durch Vergleich mit Standard-Sulfatlösung.

Stickstoff: F. A. Hoppe-Seyler[3]) ersetzt den hochevakuierten Glasmantel um den Destillationskolben des Parnas-Wagner-Apparates[4]) durch folgende Apparatur (Abb. 12). Der Hals des wie bei F. Pregl[5]) gestalteten Destillationskölbchens a wird von einem geschlitzten Gummistopfen b gehalten, der das Mantelgefäß c verschließt. Dieses ist so groß, daß seine Wand von der des Destillationskolbens etwa 5 *mm* absteht und der Boden des Kölbchens 3—4 *cm* vom Mantelgefäß entfernt ist. Der Wasserdampf aus dem Dampfentwickler d, durch das seitliche Ansatzrohr e ins Mantelgefäß c geleitet, gelangt durch ein gebogenes Verbindungsröhrchen f und das Einleitungsrohr g ins Destillationskölbchen, weiter wie beim alten Apparat durch die Schaumkugeln h, i zum Silberkühler k und zur Vorlage l. Der Einfülltrichter m ist durch Schlauch mit Quetschhahn auf ein Glasrohr o gesetzt, das sich in einer kleinen Auftreibung mit dem Dampfeinleitungsrohr f derart vereinigt, daß das Rohr o mit seinem ausgezogenen Ende in der Richtung auf das Einleitungsrohr g in die Kugel p hineinragt. So wird Eintritt nach f und Überfließen in den Mantelraum verhindert. Das Mantelgefäß dient auch als Behälter für die zurückgesaugten Laugen, wodurch das Parnas-Wagnersche Sammelgefäß erspart werden soll.

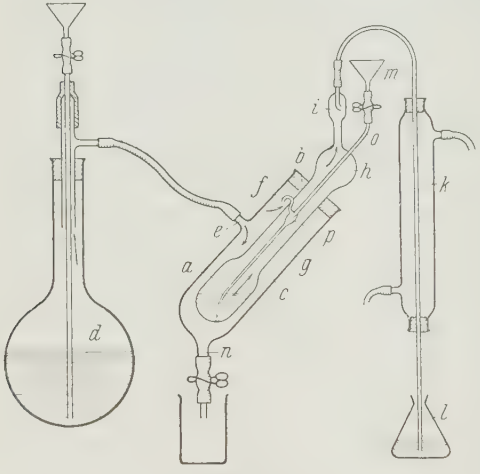


Abb. 12.

Jod: H. von Kolnitz und R. R. Remington[6]) verbessern die Methode von G. M. Karns[7]), der die organischen Substanzen im ge-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 244 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 61 (1932). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **71**, 191 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 1713 (1927). — [3]) Mikrochemie **10**, 446 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 122 (1930). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 38 (1933). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 299 (1932).

schlossenen System verbrennt, wodurch er langsamere und besser regulierbare Oxydation und ein kürzeres Absorptionssystem erreichen will, umso eher, als er das Jod durch Ausfrieren kondensiert, statt es zu absorbieren. Die wesentlichste Verbesserung betrifft den Verbrennungskolben („Fackel") (Abb. im Orig.). Er besteht aus 1. der Vortriebsvorrichtung für die Analysensubstanz (Metallrohr mit Gewinde, das die Vortriebsplatte trägt), 2. Einleitdüsen für den Sauerstoff, 3. einem Ableitrohr für die Verbrennungsprodukte, 4. einer schüsselförmigen Stütze mit Wasserverschluß für 5. einen weithalsigen 500 *ccm*-Pyrex-Erlenmeyerkolben. Zu 1. Die Probe wird in eine „Visking"-Wursthaut gefüllt (Durchmesser 24 *mm*). Diese Patrone paßt leicht ins Vortriebsrohr. Die Vortriebsplatte trägt zwei Stifte, welche die Patrone fassen und ihr die Drehung der Vortriebsschraube mitteilen, sodaß die Sauerstoffstrahlen auf die vorrückende Patrone schneidend wirken. Dadurch wird CO_2-Zufuhr entbehrlich, doch trägt das Vortriebsrohr ein 3 *mm* weites Loch nahe dem unteren Ende, wodurch Luft eingesaugt und Durchschlagen des Wasserverschlusses bei plötzlichen Druckschwankungen verhindert wird. Zu 2. Die Sauerstoffdüsen (5 *mm* äußerer Durchmesser, Standardkupfer) richten die Sauerstoffstrahlen gegen die Spitze der vorrückenden Substanzpatrone und sind leicht gegeneinander versetzt. Meist genügen zwei Sauerstoffdüsen, für schwerer verbrennliche Proben vier. Sauerstoffverbrauch 1—1,5 *l*/Min. Zu 3. Das Ableitungsrohr (7 *mm* äußerer Durchmesser) führt zu den Absorptionsgefäßen und ist am besten aus Glas. Trockenmilch und Gemüsetrockensubstanz lassen sich leicht in einem Arbeitsgang verbrennen (25—50 *g*). Man kann die Verbrennung leicht unterbrechen. Nach dem Aussehen und der Farbe der Flamme läßt sich das — nicht zu rasche — Verbrennungstempo einstellen. Die Verfasser sehen vom Ausfrieren (Karns) und vom Cottrell-Präzipitator [Mc Clendon[1])] ab und verwenden nur zwei Friedrichs- oder Milligan-Waschflaschen[2]). In die erste Flasche kommen zwei Körnchen NaOH, in die zweite eines. Fast alles Jod wird im ersten Gefäß absorbiert. Die relative Verteilung hängt von Jodgehalt und Verbrennungstempo ab. Nach der Verbrennung wird das Wasser aus der Dichtungsschale zum Ausspülen des Kolbens verwendet und mit den Flüssigkeiten aus den Absorptionsflaschen vereinigt; der ganze Apparat wird mit minimaler Wassermenge abgespült. Die vereinigten Lösungen werden in einem Becherglas eingeengt. Unlösliches wird abzentrifugiert. Man verdampft in einer Pt-Schale zur Trockne. Nach Zusatz eines Körnchens NaOH wird der Schaleninhalt unter Fächeln über der Flamme zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Soll das Jod colorimetrisch bestimmt werden, so ist Alkoholextraktion meist überflüssig. Der Schaleninhalt wird in wenig Wasser gelöst, mit einer Spur NaN_3 zur Zersetzung der Nitrite versetzt, dann mit ein wenig Na_2SO_3 zur Zersetzung von Jodat. Nach

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 257 (1930). Daselbst ist auch ein fast ebensolches Verbrennungsverfahren beschrieben. — [2]) Siehe F. H. Rhodes u. D. R. Rakestraw, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 143 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 44 (1932).

Ansäuern mit Phosphorsäure und Verkochen der schwefligen Säure wird in einen kleinen Scheidetrichter gespült, das Jod durch ein winziges $NaNO_2$-Kryställchen freigemacht, mit CCl_4 ausgeschüttelt und im Mikro-Duboscq colorimetriert. Soll das Jod titriert werden, so wird der kleine Rückstand in der Pt-Schale einigemal mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedunstet und Jodid durch Brom oxydiert. Weitere Ausführung wie üblich. Die von den Verfassern angegebenen Werte stimmen mit den nach dem Quarzrohrverfahren erhaltenen überein.

Phosphor: E. Rauterberg[1]) wendete zur Phosphorsäure-Bestimmung in kleinen Bodenmengen [0,01—0,5 *g*[2])] die Mikrophosphorbestimmung mit Strychninmolybdat an. Der Verfasser legt die Ausführung und Theorie der von ihm mit dem Zeiss-Stufenphotometer ausgeführten Transparenzmessungen dar und beschreibt Versuche zur Erzielung eines geeigneten Reagenses. Rauterberg nimmt 1. an, daß bei Herstellung der sauren Molybdatlösung je nach Art des Säurezusatzes nicht immer dieselben Verbindungen entstehen, umsomehr bei Zusatz von Strychninsulfat, 2. daß mit einem Reagens, das verschiedene komplexe Molybdänverbindungen enthält, dieselbe Phosphorsäuremenge je nach der Schnelligkeit des Vermischens verschiedene Trübungen erzeugt. Er geht so vor, daß er a g Molybdäntrioxyd in b *ccm* konz. H_2SO_4 unter Kochen löst und die Lösung nach Abkühlen in Wasser gießt. Dazu kommt eine Lösung von c *g* Strychninsulfat in Wasser. Das Ganze wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Von dem Reagens werden immer 5 *ccm* zu einer Phosphatlösung gegeben, die mit d *ccm* 2 n-H_2SO_4 angesäuert ist; nun wird auf 25 *ccm* aufgefüllt. Von diesen vier veränderlichen Faktoren stehen b und d in gewisser Beziehung zueinander. Ist zum Auflösen des Molybdäntrioxyds eine große Menge H_2SO_4 verwendet worden, so wird die Phosphatlösung durch die 5 *ccm* Reagens saurer, als wenn nur wenig H_2SO_4 zum Auflösen des Molybdäntrioxyds benutzt worden ist: d muß kleiner werden. Rauterberg stellte so 14 verschiedene Reagenzien her, die in Tabelle I (Orig.) enthalten sind. In Tabelle II (Orig.) sind Transparenzwerte getrübter Phosphatlösungen mit verschiedenen Strychninmolybdatlösungen angeführt. Reagens Nr. 13 hat sich am besten bewährt; seine Herstellung sei im folgenden beschrieben: 1. Strychninmolybdatlösung: 7,5 *g* Molybdänsäureanhydrid (reinst, ammoniak- und salpetersäurefrei, z. Anal. „Merck") werden in einem Jenaer Kjeldahlkolben unter Kochen in 60 *ccm* Schwefelsäure (z. Anal., D 1,785) gelöst[3]); nach dem Abkühlen wird die Lösung in etwa 900 *ccm* Wasser gegossen, worin 2 *g* Strychninsulfat (reinst) gelöst sind. Die Lösung wird etwa 15 Minuten gekocht. Dabei bildet sich häufig eine schwache Trübung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Meßkolben auf 1000 *ccm* gebracht. Nach einigen Tagen, wenn sich die Trübung zusammengeballt hat, wird durch ein mit H_2SO_4 gewaschenes Faltenfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589, blau oder schwarz) filtriert. Ein sich später nach monatelangem Auf-

[1]) Mikrochemie **10**, 467 (1932). — [2]) Siehe E. Rauterberg, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **20**, 302 (1931). — [3]) Sch. R. Zinzadze, Ann. agronomiques, livraison mai—juin (1931).

bewahren der Lösung bildender Niederschlag feiner Krystalle (Strychninsulfat) muß auch abfiltriert werden. Das Reagens wird dadurch nicht verändert. 2. Standardphosphatlösung: A) 1,917 *g* KH_2PO_4 (Puffersubstanz Sörensen) zu 1000 *ccm* gelöst, 1 *ccm* Lösung = 1 *mg* P_2O_5. B) 100 *ccm* Lösung A + 500 *ccm* 2 n-Schwefelsäure zu 1000 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* = 100 μg P_2O_5. Lösung n-schwefelsauer. C) 50 *ccm* Lösung B + 475 *ccm* 2 n-Schwefelsäure zu 1000 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* entspr. 5 μg P_2O_5. Lösung n-schwefelsauer. 3. Genau 2 n-Schwefelsäure. H. Kleinmann[1]) wirft Rauterberg vor, daß er bei der Nachprüfung seine Methode[2]) nicht genau nachgearbeitet und keine Zahlenangaben über diese Nachprüfung gemacht habe, worauf E. Rauterberg[3]) zugibt, seine absoluten Trübungsmessungen nur mit dem Stufenphotometer, nicht mit Kleinmanns Nephelometer ausgeführt zu haben. Solche sollen, mit dem Nephelometer gemessen, manchmal nicht so zuverlässig sein, z. B. wenn die Vergleichslösung eine Abweichung ergibt. Da der Verfasser seine Meßmethodik sogar für die bessere hält, schreibt er das von ihm gefundene gelegentliche Versagen nur dem Kleinmannschen HCl-haltigen Reagens zu. H. Kleinmann[4]), der auf die Unterschiede und Fehlermöglichkeiten der Apparaturänderungen nicht eingehen will, weist darauf hin, daß Rauterberg Kleinmanns salzsaures Reagens[5]) bemängelt, das Kleinmann selbst schon 1926 durch ein anderes ersetzt hat.

Mineralanalysen: Die quantitative Analyse eines radioaktiven Minerals, des Morogoro-Uraninits, die infolge der Inhomogenität des Materials mikroanalytisch ausgeführt werden mußte, wird von F. Hecht[6]) derart ausführlich dargestellt, daß hier nur die Grundzüge beschrieben werden können. Sie schließt sich der Makroanalysenmethode von E. Körner und F. Hecht[7]) an. Das Material wurde in einen Makro-Platintiegel eingewogen, in Salpetersäure (1:4) auf dem Wasserbad gelöst und mittels Capillare und Absaugglocke nach J. Donau[8]) in einen gewogenen Pt-Tiegel übergesaugt. Durch mehrmaliges Abrauchen mit HNO_3 wurde die Kieselsäure abgeschieden. Der erste Pt-Tiegel mit geringem unlöslichen Rückstand wird im elektrischen Ofen geglüht und gewogen: Niobate, Tantalate, SiO_2. Das eingedampfte Filtrat wird mit HNO_3 und Wasser in ein Preglsches Elektrolysengefäß gesaugt und hier verdünnt; unter gelindem Sieden wird das Blei bei 2,2—2,3 V, 0,3—0,5 A anodisch als PbO_2 abgeschieden. Gegen Ende wurde etwas Harnstoff[9]) zur Zerstörung der salpetrigen Säure zugesetzt. Die Flüssigkeit wird in einen größeren Pt-Tiegel abgehebert, unter 2—3maligem Auffüllen durch heißes Wasser. Der Pb-Gehalt wurde mit dem Umrech-

[1]) Mikrochemie **11**, 139 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **99**, 115, 150 (1919); vergl. diese Ztschrft. **64**, 276 (1924); Biochem. Ztschrft. **174**, 43 (1926) usw. — [3]) Mikrochemie **12**, 117 (1932). — [4]) Mikrochemie **12**, 118 (1932). — [5]) Biochem. Ztschrft. **99**, 115, 150 (1919). — [6]) Mikrochemie **10**, 45 (1931). — [7]) Monatsh. f. Chem. **49**, 438 (1928); vergl. diese Ztschrft. **93**, 388 (1933). — [8]) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1926). — [9]) H. Biltz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 913 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 100 (1925/26).

nungsfaktor $0{,}852_4$ bestimmt (Morogoro-Blei). Die in den Pt-Tiegel abgeheberte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft. Den Rückstand nahm man mit HNO_3 und Wasser auf und fällte mit Oxalsäurelösung und NH_3 bei noch saurer Reaktion die Oxalate der seltenen Erden. Sie werden im elektrischen Ofen bei etwa 1000° zu Oxyden geglüht und mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen. Nach Auflösen des Aufschlusses in HCl (1:4) auf dem Wasserbad wird das Thorium mit Na-Subphosphat[1]) gefällt, geglüht und als ThP_2O_7 gewogen. Die Differenz zwischen dem zuerst erhaltenen Oxydgewicht und dem aus dem ThP_2O_7 errechneten ThO_2 ergibt die Menge der seltenen Erdoxyde. Das Filtrat von den Oxalaten der seltenen Erden wird zur Trockne abgedampft; der Rückstand wird geglüht und mit HNO_3 und Wasser aufgenommen. Die Lösung wird neuerdings eingedampft; der Rückstand wird mit HCl und Wasser aufgenommen. Mit Hydroxylaminhydrat und kohlensäurefreiem NH_3 trennt man Eisen und Aluminium vom Uran und wiederholt die Fällung nach Auflösen des Niederschlags mit verd. Salzsäure. Nach Glühen im elektrischen Ofen werden Fe_2O_3 und Al_2O_3 gewogen. Im Filtrat zerstört man das Hydroxylamin durch dreimaliges Abrauchen mit konz. Salpetersäure, dampft die Flüssigkeit ein, nimmt mit Wasser auf und saugt durch Porzellantauchfilter in einen bei 105° getrockneten und gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher[2]), versetzt mit Ammonacetat und nach dem Erwärmen tropfenweise mit überschüssigem 8-Oxychinolinacetat[3]). Der Uranoxinniederschlag wird unter den gleichen Bedingungen getrocknet und gewogen. Man dampft das Filtrat ein, glüht den Rückstand, löst in HNO_3 und dampft wieder ein, saugt dann in einen bei Zimmertemperatur durch Durchsaugen staubfreier Luft getrockneten Filterbecher, fällt nach R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig[4]) mit überschüssiger 0,01 n-Pikrolonsäure das Calcium als Pikrolat und trocknet es wie den leeren Filterbecher und bringt es zur Wägung. Die Alkalien wurden nicht bestimmt, sind aber kaum in merklicher Menge vorhanden. Die Feuchtigkeit wurde in einer gesonderten Einwage bestimmt. 5—15 *mg* wurden in einem kleinen Berliner Porzellantiegel etwa 2 Stunden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Verfasser macht einige Angaben über die Reinigung der zu seinen Analysen verwendeten Pt-Tiegel und -Filter. Die ganze Analyse wurde in Pt- und Porzellanmikrotiegeln mit Pt- und Porzellantauchfiltern ausgeführt, wobei die Filter mit den Tiegeln gewogen wurden. Diese Mikroanalyse dauert $1^1/_2$ bis 2 Tage, während die Makrobestimmung 9—10 Tage erfordert. Man kann auch gleichzeitig zwei Mikrobestimmungen durchführen. Es folgen 2 Beleganalysen.

Derselbe Verfasser[5]) hat quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Ceylon-Thorianiten ausgeführt. Er ging von 33—140 *mg* Sub-

[1]) F. Hecht, diese Ztschrft. **75**, 28 (1928). — [2]) E. Schwarz-Bergkampf, diese Ztschrft. **69**, 336 (1926). — [3]) Vergl. F. Hecht u. W. Reich-Rohrwig, Monatsh. f. Chem. **53/54**, 596 (1929). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 98 (1931). — [5]) Mikrochemie **12**, 2, 193 (1932).

stanz aus (würfelförmigen, schwärzlichen Kryställchen). Da die Einzelheiten der Methode den Raum dieses Berichtes bei weitem überschreiten würden, sei hier nur der vom Verfasser selbst entworfene Gang angegeben und im übrigen aufs Original verwiesen. Wie bei obiger Methode wurde in Mikroplatin- und -porzellantiegeln, mit mitgewogenen Pt- und Porzellansaugfiltern, bei der Uran- und Calciumfällung mit Jenaer Mikrofilterbechern gearbeitet. Die Trennung des Niederschlaggemisches von $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und den Hydroxyden der seltenen Erden und des Thoriums erfolgte in Anlehnung an P. Jannasch und J. Schilling[1]). Die Feuchtigkeit wurde wie folgt bestimmt: 5—10 *mg* des Minerals wurden in einem sehr kleinen Berliner Porzellantiegel 2 Stunden bei 110°, dann 3 Stunden bei 300° (im elektrischen Ofen) getrocknet. Der Glühverlust wurde durch 10—15 Minuten langes Erhitzen auf 1000° ermittelt. Drei Beleganalysen stimmen auf 99,56, bezw. 101,70 und 98,98%.

Analysengang: Siehe die Tabelle S. 144.

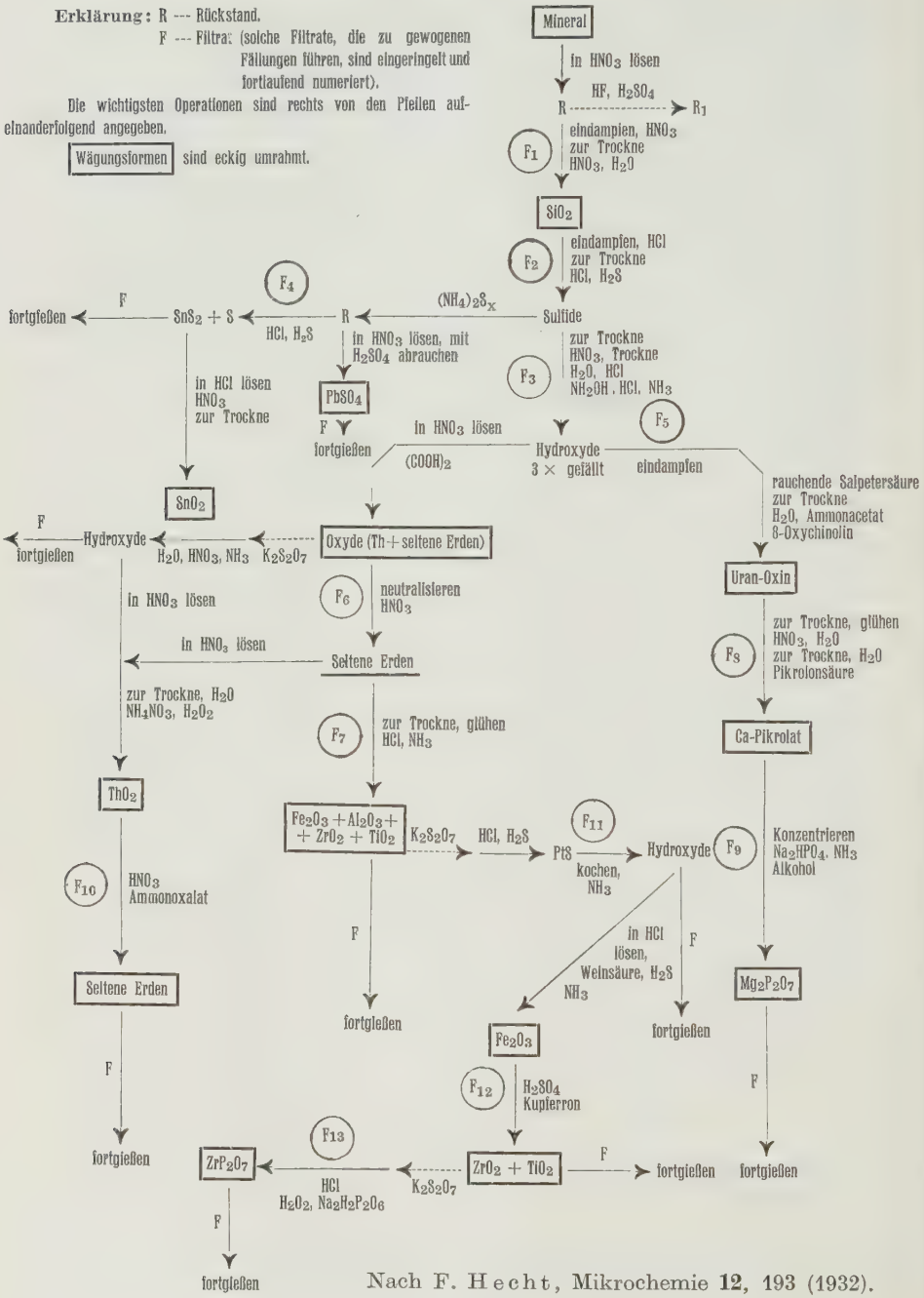
H. Hueber[2]) führte Gesamtanalysen folgender Mineralien aus:

1. Schafarzikit von Pernek bei Malaczka, ČSR. Es lagen 5 *mg* reines Material vor. (Dunkelbraune Kryställchen, in einer Paragenese von Antimonitkrystallen.) Durch Vorprüfung an 1 *mg* wurde der Befund von J. A. Krenner[3]) insoweit bestätigt, als das Mineral wohl nicht antimonsaures, sondern antimonigsaures Eisen ist. Phosphorsäure wurde nicht gefunden. Sb (3) wurde durch Auftreten nitroser Dämpfe bei Zusatz von HNO_3 bewiesen. As ist nicht vorhanden. Quantitative Analyse: 4,308 *mg* wurden im Mikroporzellantiegel mit $Na_2CO_3 + S$ aufgeschlossen; die Schmelze wurde mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lösung durch Glasfilterröhrchen abgesaugt. Durch Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure wurden die Sulfosalze zerlegt. Nach Absitzen wurde das abgeschiedene Antimon(5)-sulfid durch ein Preglsches Filtrierröhrchen filtriert und im CO_2-Strom im Trockenblock in Sb_2S_3 übergeführt und gewogen. Der Rückstand von der Schmelze ging mit 2 n-Salzsäure glatt in Lösung (keine Metalle der H_2S-Gruppe). Das Eisen wurde mit NH_3 abgeschieden; im Filtrat war kein Zn nachweisbar. $Fe(OH)_3$ wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und Fe im Duboscq-Apparat bestimmt. Die Analyse ergab:

	Gew.-%	Mol.-%
FeO	38,2	71,7
Sb_2O_3	61,3	28,3

entsprechend der Formel $5\,FeO \cdot 2\,Sb_2O_3$. Also ist Schafarzikit Eisenantimonit, nicht -Phosphit.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 26 (1905); vergl. diese Ztschrft. **47**, 676 (1908); P. Jannasch, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 35 (1905). — [2]) Zentrbl. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A, 337 (1932). — [3]) Siehe Vortrag F. Emich, Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 725 (1931).



Nach F. Hecht, Mikrochemie **12**, 193 (1932).

2. Fayalit von Inyo County, Cal. Die untersuchten Krystalle stammten aus Lithophysen in Obsidianlava. Bisher lag nur eine Analyse von F. A. Gooch an ziemlich zersetztem Material vor (s. Orig.). Kleinste kryst. Täfelchen von 1—2 *mm* Durchmesser und etwa 0,2 *mm* Dicke, opak bis schwach durchscheinend, grünschwarz. Fortwachsungen mit scharfen Krystallkonturen (braun, durchsichtig). Es wurden nur unverwitterte Krystalle untersucht (2,2 *mg* Analysensubstanz). In einer Sonderprobe von etwa 0,2 *mg*, die unter CO_2 in H_2SO_4 gelöst wurde, wurde mit NH_4CNS auf Fe geprüft. Ferrieisen war kaum in Spuren vorhanden, nur Ferroeisen.

Analyse: 2,185 *mg* wurden in HCl gelöst. Man verdampfte zur Trockne und saugte nach Aufnehmen mit HCl-haltigem Wasser von der Kieselsäure ab, die geglüht und gewogen wurde. Im Filtrat wurde mittels Ammoniak das Eisen gefällt, der Niederschlag abfiltriert, wieder gelöst und der Fe-Gehalt im Duboscq-Apparat nach Anfärben mit NH_4CNS ermittelt. Im Filtrat der Eisenfällung wurden Mangan und Magnesium mit Ammonphosphat gefällt, zu Pyrophosphat verglüht und gewogen. Der Rückstand wurde mit HNO_3 aufgenommen und das Manganooxyd colorimetrisch ermittelt.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	29,34	33,24
FeO	70,13	66,31
MnO	0,42	0,40
MgO	0,03	0,05
	99,92	100,00

Die Formel des Fayalits von Inyo County ist demnach:
$99{,}46\ FeSiO_3 \cdot 0{,}60\ MnSiO_3 \cdot 0{,}07\ MgSiO_3$,
(Manko $SiO_2 = 0{,}13\%$), also fast reines $FeSiO_3$.

3. Aragonit von Horschenz bei Bilin. Dieser ist bisher chemisch nicht untersucht. Die qualitative Vorprobe ergab die Abwesenheit von Metallen der H_2S-Gruppe und von ZnO. Quantitative Analyse: Das Mineral wurde in verd. Salpetersäure gelöst, wobei nichts Unlösliches zurückblieb. Die Lösung wurde in einen Emichschen Filterbecher gebracht und durch Trocknen bei 100° und darauffolgendes Erhitzen auf 140° vollständig entwässert. Die entwässerten Nitrate wurden nach Rose-Strohmeyer-Fresenius[1]) mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther behandelt. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis das Filtrat beim Eintrocknen keinen Rückstand hinterläßt. Die Lösung des Ca- und Mg-Anteils wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und das Eisen durch doppelte Fällung mit NH_3 abgeschieden. Im Filtrat wird das Calcium durch doppelte Ammon-

[1]) Diese Ztschrft. **32**, 189 (1893); Über die Trennung des Strontiums vom Calcium mittels HNO_3 s. W. Noll, Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 193 (1931).

oxalatfällung vom Magnesium getrennt, der $Ca(COO)_2$-Niederschlag in verd. Schwefelsäure gelöst und mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung titriert (oder nach Verglühen zu CaO gewogen). In den vereinigten Filtraten wird Mg als $MgNH_4PO_4$ gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Der Rückstand wird nach R. Fresenius[1]) mit $(NH_4)_2CrO_4$ behandelt. Da kein $BaCrO_4$ ausfiel, wurde das Strontium mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ gefällt. Man löste den Niederschlag in HCl, dampfte ein, trocknete und brachte den Rückstand zur Wägung. Die Sr-Fällung erfolgt in einem samt Filterstäbchen gewogenen Mikroporzellantiegel. Die CO_2-Bestimmung wurde nach E. Dittler und H. Hueber[2]) maßanalytisch ausgeführt. Ein qualitativer Fluornachweis nach F. Feigl und H. Leitmeier[3]) mit Benzidinchlorhydrat verlief negativ.

Der Verfasser stellt seine mikroanalytisch gewonnenen Resultate den von H. Salzer gewonnenen makroanalytischen gegenüber, die fast durchweg innerhalb weniger 0,01% übereinstimmen. Da H. Vater[4]) die Anwesenheit von Sr im Aragonit von Horschenz abstreitet, so wurde das Mineral von M. Nießner mit einem Quarzspektrographen im ultravioletten Licht geprüft: Gegenwart von Sr wurde durch Auftreten der letzten Linie (4077,8 Å) bewiesen (die Menge wurde auf 0,4—0,6% geschätzt). Ba ließ sich spektrographisch nicht auffinden. P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

F. Neumüller. W. Dehio.

Die Analyse sulfonierter Öle haben D. Burton und G. F. Robertshaw[5]) ausführlich beschrieben. Die Kenntnisse von der Zusammensetzung sulfonierter Öle sind als sehr begrenzt zu bezeichnen. Die Verfasser begrüßen es deshalb, daß die I. S. L. T. C.[6]) Einheitsmethoden für die Analyse sulfonierter Öle festlegt. — Die bei Sulfonierung eines Öles eintretenden Reaktionen dürften folgender Natur sein:

1. Hydrolyse der Glyceride.
2. Esterifizierung von etwa vorhandenen OH-Gruppen.
3. Anlagerung von Schwefelsäure an eine der Doppelbindungen unter Bildung
   a) eines Esters, der bei vollständiger Hydrolyse (durch Kochen mit verd. Salzsäure) Oxyfettsäuren liefert,
   b) einer wirklichen Sulfosäure, die nicht durch einfache Säureeinwirkung gespalten werden kann. (Es gibt auch Sulfoverbindungen wie z. B. Naphthalinderivate, die beim Kochen mit Salzsäure gespalten werden können.)

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 68, 69 (1923); Diese Ztschrft. **29**, 413 (1890). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 17 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 1 (1933). — [3]) Mineral. petrograph. Mitt. **40**, 6 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 302 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Krystallogr. und Mineralog. **35**, 156 (1902). — [5]) Collegium 1931, S. 848. — [6]) Int. Soc. Leather Trades Chemists.

4. Bildung eines Lactones.
5. Bildung eines Lactides.

Im allgemeinen besteht die Ansicht, daß Öle, die weder Doppelbindungen noch OH-Gruppen enthalten, nicht sulfonierbar sind. In folgender Tabelle sind die in einem Handelsöl vorkommenden Bestandteile angegeben.

Tabelle.

I.	Wasser.
II.	Unverändertes Öl (verseifbar oder unverseifbar).
III.	Schwefelsäure und ihre Salze von Na, Ca, NH_4, Mg, Pb, Fe. Salzsäure und (oder) ihre Salze von Na, Ca, NH_4, Mg, Pb, Fe.
IV.	Freie Fettsäuren und ihre Salze.
V.	Schwefelsäureester, zumeist als Salze von Na, K, NH_4.
VI.	Sulfosäureverbindungen, zumeist in Form ihrer Salze von Na, K, NH_4.
VII.	Hoch oxydierte oder polymerisierte oder Abbau-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung oder Kondensationsverbindungen nach Art der Lactone und Lactide.
VIII.	Freies Glycerin.
IX.	„Verunreinigungen", Salze, stickstoffhaltige Substanzen, Stärke, Schleimstoffe usw.
X.	Organische Lösungsmittel, wie Benzin, Benzol, „Tetra", „Tri", Hydronaphthaline, Phenole usw.
XI.	Zugefügtes neutrales, verseifbares oder unverseifbares Öl.

Die Verfasser beschreiben nun die gebräuchlichsten Bestimmungen und geben zugleich die an Hand obiger Tabelle gemachten Auswertungen bekannt.

Probenahme. Die Probenahme soll man bei sulfonierten Ölen mit besonderer Sorgfalt vornehmen. Bei n Fässern entnimmt man $\sqrt{\frac{n}{2}}$ Proben. Bei flüssigen Proben muß das Faß eine gewisse Zeit gewälzt werden. Ein Gerät, das sich für die Probenahme besonders eignet, ist in den „Deutschen Einheitsmethoden 1930 der Wizöff"[1]) dargestellt. Aus festen Produkten wird die Probe mittels eines scharfen metallenen Gerätes, das allgemein als „Käsestecher" bekannt ist, entnommen. Auf keinen Fall darf die Probe geschmolzen werden. Die Probe, die etwa 250—300 *g* betragen soll, wird nach der Entnahme sofort in eine mit Glasstopfen versehene Flasche gebracht, die so gewählt sein soll, daß die Probe etwa $^9/_{10}$ des Inhalts einnimmt. Die Proben sind möglichst vor Einwirkung des Lichtes zu schützen. Die Eigenschaften jeder einzeln entnommenen Probe sind aufzuzeichnen und werden dann zur Gewinnung eines Durchschnittes gemischt. Muster mit stark abweichender Farbe, Klarheit, Konsistenz usw. sollen dem Durchschnitts-

[1]) Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, Berlin.

muster nicht beigemischt werden. Die Farbe im auffallenden wie im durchfallenden Licht wird vermerkt. Dazu werden Röhrchen aus farblosem Glas von 5 *cm* Höhe und 3 *cm* Weite benutzt. Der Geruch wird in der Kälte und nach dem Erhitzen einer Probe im Wasserbad festgestellt.

Qualitative Prüfung auf Sulfonierung. 4 *g* des zu prüfenden Öles versetzt man in einem Scheidetrichter mit einigen Tropfen konzentrierter Essigsäure (um auf sauere Reaktion gegen Lackmus einzustellen) und gibt sodann 40 *ccm* Alkohol abs. (oder Isopropylalkohol) hinzu und läßt über Nacht stehen. Tritt innerhalb dieser Zeit keine Klärung ein, so gibt man noch etwas Äther hinzu. Der unlösliche Teil, der hochmolekulare Bestandteile, Verunreinigungen, Schleimstoffe und anorganische Salze enthalten kann, wird abfiltriert. Die anorganischen Salze können durch Wasserextraktion entfernt werden. Die alkoholische Lösung wird mit 50 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konzentrierter Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler auf einem Drahtnetz mit kleiner Flamme erhitzt. Bei dieser Behandlung werden die Sulfoverbindungen zwar nicht gespalten, scheiden sich aber durch die aussalzende Wirkung der starken Säure ab. Nach dem Abkühlen bringt man das Gemisch in einen Scheidetrichter, trennt die beiden Schichten und prüft die wäßrige salzsaure Schicht wie üblich auf Sulfate. Der Fettanteil wird sorgfältig neutralisiert, mit einem Aufschlußgemisch (äquimolekularen Mengen von Na_2CO_3 und K_2CO_3) vermengt, vorsichtig getrocknet und geschmolzen. Die Schmelze wird gelöst; in der Lösung prüft man auf Sulfate.

I. Acidität. Zur Erfassung der Acidität, die für sulfonierte Öle von großer Bedeutung ist, müssen die Säurezahl und der p_H-Wert bestimmt werden.

a) Säurezahl. Etwa 1 *g* des Öles löst man in einem Gemisch von 20 *ccm* 95%igen Alkohol und 20 *ccm* Äthyläther und titriert mit 0,1 n-alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Eine Blindprobe ergibt die Werte für das Lösungsmittelgemisch. Die Ergebnisse werden in *mg* KOH auf 1 *g* Öl angegeben. An Stelle des Äthers kann man Benzol mit einem Erstarrungspunkt von 0° C verwenden.

Auswertung der Ergebnisse. Mit Schwefelsäure behandelte Öle können folgende sauer reagierende Stoffe enthalten:

1. Wahre Sulfosäuren, die folgendermaßen vorliegen:
   a) als reine Sulfosäuren,
   b) als reine Sulfosäuren neben etwas Schwefel- oder Salzsäure,
   c) als reine Sulfosäuren neben Schwefelsäure oder organischen Säuren.
2. Fettschwefelsäureester allein oder im Gemisch mit Sulfosäuren. In diesem Falle müssen beide Formen als Monoalkalisalze vorliegen, um ein beständiges Gemisch zu ergeben. Der p_H-Wert muß über 4,5 liegen.
3. Freie Fettsäuren.

4. Einen Teil der Ammoniumseifen. Bei Verwendung von alkoholischer Kalilauge und von wasserfreiem Öl wird die Gesamtmenge der Ammoniumseifen erfaßt.
5. Ammonsalze der Ester, Sulfoverbindungen, Sulfate und Chloride.

b) p_H-Wert. Der p_H-Wert einer Lösung von 1 *g* in 250 *ccm* Wasser, bei 18° C wird durch Tüpfeln auf einer weißen Kachel unter Vergleich mit Indikatortafeln bestimmt[1]). Falls das Öl keine starke Eigenfarbe besitzt, kann man genauere Werte erhalten, wenn man den Indikator in eine Proberöhre zu 10 *ccm* der Lösung fügt und nun die Farbe mit dem Test vergleicht. Ein Vorversuch mit einem Universalindikator ist angebracht.

Auswertung der Ergebnisse. Der p_H-Wert sulfonierter Öle liegt meist zwischen 6.0—8.5. Es kommen jedoch auch außerhalb dieser Grenze liegende Werte vor.

II. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung führt man mittels des Apparates von Deau und Stark[2]) aus. Der Apparat besteht aus einem 300 *ccm* fassenden Rundkolben, der mit einem Kühler und einer graduierten Vorlage verbunden ist. Die Vorlage (Fassungsraum 10 *ccm*) ist in $^1/_{10}$ *ccm* eingeteilt. Enthält das Öl etwa 25% Wasser, so verwendet man zur Analyse etwa 30 *g* und 70 *ccm* Lösungsmittel. Für sulfoniertes Ricinusöl verwendet man am besten Toluol und Xylol, während für andere sulfonierte Öle zwischen 100 und 140° C siedende Benzinfraktionen zu empfehlen sind. Zusatz von Bimsstein oder Tonscherben verhindert Stoßen. (Reinigung der letzteren mit verdünnten Alkalien.) Der Kolben wird in einem Öl- oder besser noch in einem Stearinsäurebad erhitzt. Sollte während des Erhitzens starkes Schäumen auftreten, so kann dies durch Zusatz von 25% des Ölvolumens an wasserfreier Ölsäure beseitigt werden.

Auswertung der Ergebnisse. Der Wassergehalt wird meist für ein Maß der Verdünnung gehalten, ohne daß die allgemeine Zusammensetzung des betreffenden Öles berücksichtigt wird. Wie Versuche gezeigt haben, scheint zwischen der Menge gebundener Schwefelsäure und dem Wasser (bei Abwesenheit von Seife) ein gewisser Zusammenhang zu bestehen, d. h. wie aus den von den Verfassern ausgeführten Tabellen ersichtlich ist, steigt der Wassergehalt mit dem %-Gehalt an Schwefelsäure. Bemerkenswert ist ferner, daß die Säurezahlen nicht entsprechend den Werten an organisch gebundenem SO_3 wachsen.

III. Asche. Die Durchführung der Aschebestimmung geschieht nach der in den „Deutschen Einheitsmethoden 1930 der Wizöff", unter Nr. 102 empfohlenen Methode.

Bemerkungen. Eine Einwage von 3—5 *g* dürfte nach Ansicht der Verfasser genügen. Das „Kriechen" wird durch vorheriges Erwärmen des Tiegelrandes vermieden. Größere Mengen Wasser verursachen Schäumen und Überkriechen. Um dies zu verhindern, bereitet man sich

[1]) W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions 3. Aufl. (1928). — [2]) Brit. Eng. Standards Ass. Nr. 331, S. 7 (1928).

aus aschefreiem Filtrierpapier einen Docht und zündet denselben nach Eintauchen in das Öl an. Für die Chlorbestimmung ist es notwendig, mit einem Aufschlußgemisch zu veraschen.

Auswertung der Ergebnisse. Die Asche stammt von folgenden Bestandteilen der sulfonierten Öle (vergl. Tabelle S. 147):

III. Sulfaten und Chloriden von Na, K, Mg, Ca. Falls das vorhandene fixe Alkali nicht zur Absättigung der vorhandenen gebundenen Schwefelsäure hinreicht, geht bei Anwesenheit von Ammonsalzen auch ein Teil des SO_3 verloren.

IV, V, VI. Salzen organischer Säuren, Salzen der Fettschwefelsäureester, Salzen von Sulfoverbindungen.

IX. Anorganischen Verunreinigungen.

Spuren von Blei, Eisen, Nickel und Kupfer sind insofern von Bedeutung, als sie bei leicht oxydierbaren Ölen katalytisch wirken.

IV. Unverseifbares. 5 *g* des Öles werden nach Zusatz von 50 *ccm* alkoholischer n-Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler (Wasserbad) gekocht. Liegen Öle mit einem Wassergehalt von über 50% vor (z. B. bei sulfonierten Ricinusölen) so verwendet man alkoholische 2 n-Kalilauge. Die gekühlte Mischung bringt man in einen Scheidetrichter und spült den Kolben zuerst mit Wasser und dann mit Petroläther (Siedepunkt nicht über 60° C) nach. Nun wird mit 50 *ccm* Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Klären wird die klare Seifenlösung abgezogen und ein zweites Mal mit 30 *ccm* Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird mit einem schwach alkalischen 50%igen Alkohol gewaschen und dann mit etwas Wasser versetzt, das mittels einiger Tropfen 0,1 n-Salzsäure gegen Methylorange angesäuert wurde. Die ätherische Schicht muß auf jeden Fall wasserfrei sein. Dies ist entweder durch längeres Absitzenlassen oder durch Zusatz von entwässertem Natriumsulfat und nachheriges Filtrieren zu erreichen. Sollte der Rückstand nach Abdunsten des Petroläthers trotzdem noch Wasser enthalten, so versetzt man ihn mit 10 *ccm* eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Benzol und destilliert erneut ab. Der Rückstand wird eine Stunde im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. Nun wird eine weitere Viertelstunde getrocknet und erneut gewogen, wobei die Abnahme nicht mehr als 0,25% betragen soll.

Bemerkungen. Sollte die Scheidung der Schichten nicht klar von statten gehen, so läßt man an den Wänden des Scheidetrichters etwas Alkohol herabfließen. Die Menge des Alkohols darf 20% der Petroläthermenge aber nicht übersteigen. Manchmal helfen auch einige Tropfen 50%iger Kalilauge. Wo besondere Schwierigkeiten infolge von Emulsionsbildung auftreten, z. B. bei Gegenwart höherer Alkohole, wird die Mischung nach der Verseifung über Nacht stehen gelassen und dann mit Äthyläther ausgeschüttelt. In diesem Fall hat der Alkoholzusatz zu unterbleiben.

Aus der abgetrennten Seifenlösung können die Gesamtfettsäuren abgeschieden werden. Zu diesem Zweck wird zur Seifenlösung eine kleine

Menge Salzsäure zugefügt; nun wird bis zur völligen Zersetzung gekocht. Ein Säureüberschuß ist zu vermeiden, da er bloß die Fettstoffe aussalzt und die Zersetzung erschwert. Die Gesamtfettsäuren werden mit Äther ausgeschüttelt. Während der Isolierung kann Kondensation eingetreten sein, sodaß sich eine zweite Verseifung empfiehlt.

Auswertung der Ergebnisse. Die unverseifbare Substanz stammt aus folgenden Bestandteilen der sulfonierten Öle (vergl. Tabelle S. 147):

II. Unverändertem Öl, unveränderter, unverseifbarer Substanz.

XI. Nachträglich zugefügter unverseifbarer Substanz.

Demgemäß stammt mit wenigen Ausnahmen, etwa bei sulfoniertem Waltran, das gesamte Unverseifbare aus vor oder nach der Sulfonierung vorgenommenen Zusätzen. Bei der Entscheidung, ob diese Zusätze im Übermaß vorgenommen wurden, muß der Verwendungszweck berücksichtigt werden. Mineralöl, welches am häufigsten von unverseifbaren Stoffen zugefügt wird, setzt zwar den Handelswert eines Öles herab, doch ist sein Zusatz z. B. vom gerbereitechnischen Standpunkt aus nicht immer zu verurteilen. Mineralöl macht z. B. die Fasern dauernd schlüpfrig, während sulfonierte Öle leicht ausgewaschen werden können usw.

V. Gesamtalkali (titrierbares Alkali). 5 *g* des Öles werden mit 100 *ccm* Wasser von 50° C kräftig geschüttelt. Falls das Öl emulgiert wird, kann man unmittelbar mit 0,5 n-Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren (p_H-Bereich etwa 2,9 –4,0). Falls das Öl eine dunkle Farbe besitzt oder sich in Wasser klar auflöst, ist es notwendig, vor der Titration 20 *g* Salz und 20 *ccm* Äther zuzufügen. Das Ergebnis wird in *mg* KOH auf 1 *g* Öl ausgedrückt und mit (A) bezeichnet.

Auswertung der Ergebnisse. Das Gesamtalkali stammt von folgenden Bestandteilen des sulfonierten Öles (vergl. Tabelle S. 147):

IV. Salzen der Fettsäuren (Seifen).

V. Salzen der Fettschwefelsäureester: Mononatriumsalz und Dinatriumsalz. Da die eben erwähnten Formen von Alkalisalzen verschiedene Eigenschaften besitzen, so wäre eine scharfe Unterscheidung derselben sehr erwünscht. Die Verfasser verweisen in dieser Beziehung auf die p_H-Titrationskurven, von denen eine Anzahl später veröffentlicht werden soll; ferner auf die Arbeiten von C. Riess[1]) und W. Schindler[2]).

Einschränkende Bemerkungen.

1. Der bei Anwendung von Methylorange festgestellte Endpunkt der Titration ist, besonders bei Gegenwart puffernder Salze wie z. B. Natriumacetat, nicht befriedigend.
2. Die Verfasser verweisen auf die Möglichkeit, daß bei der Titration nicht das gesamte Alkali der Dinatriumsalze erfaßt wird, was besonders für die Berechnung der Menge von organisch gebundenem SO_3 nach der später beschriebenen Methode 1 von Bedeutung ist.

[1]) Collegium 1928, S. 298; Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **13**, 54 (1929); Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. **24**, 512 (1929). — [2]) Die Grundlagen des Fettlickerns, Leipzig 1928.

VI. Organisch gebundenes SO_3. 1. Etwa 8 *g* des Öles werden in einem 300 *ccm* fassenden Kolben mit 25 *ccm* n-Schwefelsäure am Rückflußkühler 1 Stunde auf dem Sandbad gekocht. Zur Vermeidung des Stoßens werden Glasperlen oder Bimssteinstückchen zugefügt. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Lösung kräftig gekocht wird. Nach dem Abkühlen fügt man 20 *ccm* Äther, 100 *ccm* Wasser, 30 *g* Salz und 5 *ccm* einer 0,1%igen Methylorangelösung hinzu. Hierauf wird unter gründlichem Durchmischen mit 0,5 n-Natronlauge zurücktitriert. Zur Berechnung zieht man von der gefundenen *ccm*-Anzahl 50 *ccm* für die zugesetzte Schwefelsäure ab. Der Restbetrag sei mit F bezeichnet. F ist nicht proportional der Menge des organisch gebundenen SO_3, da ein Teil der Schwefelsäure durch das Gesamtalkali verbraucht wird. Die Menge des organisch gebundenen SO_3 kann aus der Summe von F und A, beide in *mg* KOH für 1 *g* Öl ausgedrückt, berechnet werden. Da 56,1 *g* KOH äquivalent sind 80 *g* SO_3, wenn dieses als R . OSO_2OK vorliegt, gilt folgende Beziehung:

$$\frac{(F + A) . 8}{56{,}1} = g\ SO_3 \text{ in } 100\ g\ Öl.$$

Auswertung der Ergebnisse. Die organisch gebundene Schwefelsäure stammt von folgenden Bestandteilen (Tabelle S. 147):

V. Fettschwefelsäureester, vorwiegend in Form ihrer Na-, K- und NH_4-Salze.

VI. Sulfosäurederivaten in Form ihrer Salze.

Die Arbeitsweise 1 erfaßt nur die unter V erwähnten Fettschwefelsäureester, nicht aber die Sulfosäurederivate. Die folgende Arbeitsweise 2 erfaßt sowohl das SO_3 der Ester als der Sulfoverbindungen.

2. Aschenmethode. a) Bestimmung der Gesamtschwefelsäure: Etwa 1 *g* des Öles wird in einem Nickeltiegel gewogen, in dem sich ein Rührer aus Kupferdraht befindet. Die Länge des Rührers muß so bemessen sein, daß ein Schließen des Tiegels mittels eines Deckels noch möglich ist. Unter Umrühren wird nun trockene Soda nach und nach zugefügt. Hierauf wird eine Lage Soda über die Mischung geschichtet; dann wird leicht gerüttelt. Nun folgt eine Schicht Kaliumnitrat und als Abschluß noch eine Schicht Soda. Der Tiegel wird nun zunächst über kleiner Flamme vorsichtig erhitzt; nach und nach wird die Temperatur gesteigert, bis aus dem Tiegel, der inzwischen bedeckt wurde, leichter Rauch entweicht und gelinde Verbrennung eintritt. (Heftige Verbrennung ist zu vermeiden, tritt aber ein, wenn die Temperatur zu rasch gesteigert wird, oder das Kaliumnitrat zu dicht auf das Öl-Sodagemisch geschichtet worden ist.) Wenn die Reaktion beendet ist, wird die Temperatur gesteigert; schließlich wird die Mischung bis zum Schmelzen oder zum Eintreten einer rein weißen Färbung des Tiegelinhaltes erhitzt. Kohlenreste werden durch Erhitzen mit etwas Kaliumnitrat entfernt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit Deckel in ein Becherglas gestellt, das genug Wasser zur Bedeckung des Tiegels enthält. Das Becherglas wird nun auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Schmelze vollständig gelöst ist. Nachdem

Tiegel, Deckel und Rührer aus der Lösung entfernt worden sind, wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung nitroser Verbindungen eine zeitlang gekocht, wenn nötig filtriert, abgekühlt und mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert. (Sollte der Indikator durch noch vorhandene Nitroseverbindungen zerstört werden, so kann das in Lösung gegangene Kupfer als Indikator dienen.) Die Lösung wird nun ganz schwach angesäuert und wie üblich mit Bariumchloridlösung gefällt. Nach $^1/_2$stündigem Stehenlassen in der Wärme wird durch einen Gooch tiegel filtriert, mit einigen *ccm* Alkohol nachgewaschen und $^1/_2$ Stunde lang getrocknet. Nun wird der Niederschlag vorsichtig geglüht, mit einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und gewogen.

b) Anorganisch gebundene Schwefelsäure. (Freie Schwefelsäure und Sulfate von Na, K, NH_4, Mg und Ca usw.) In einem Scheidetrichter werden zu 20 *ccm* reiner gesättigter Kochsalzlösung 40 *ccm* Äther gegeben und etwa 5 *g* des Öles. Nach dem Schütteln und Klären wird die wäßrige Schicht abgezogen; dieser Vorgang wird nach Schütteln mit weiteren 15 *ccm* der gesättigten Kochsalzlösung wiederholt. Die vereinigten Salzlösungen werden nun, wenn nötig, filtriert (ohne Verdünnung!); das Filter wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Hierauf wird bis auf etwa 400 *ccm* Gesamtinhalt verdünnt, mit etwas Salzsäure angesäuert und wie oben gefällt. Durch Subtraktion des unter b) gefundenen Wertes von dem unter a) gefundenen kann die Menge der organisch gebundenen Schwefelsäure errechnet werden.

Bemerkungen. 1. In einigen Fällen ist es notwendig, dem Äther etwa das gleiche Volumen Benzol zuzufügen, um eine klare Scheidung zu erreichen. Wenn das Öl mehr als 30% Wasser enthält, ist es empfehlenswert, etwas trockenes Kochsalz zuzufügen.

2. Bei manchen Ölen mit hohem Gehalt an organisch gebundenem SO_3 salzt gesättigte Kochsalzlösung die löslichen organischen Stoffe nicht vollständig aus. In diesem Falle löst man etwa 4 *g* Öl in 40 *ccm* absolutem Alkohol oder Propylalkohol. Falls das Öl alkalisch reagiert, werden einige Tropfen konz. Essigsäure bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus zugefügt. Falls die Reaktion des Öles sauer gegen Kongorotpapier ist, wird feingemahlenes Natriumacetat zugefügt, bis die Reaktion alkalisch gegen Kongorot, jedoch sauer gegen Lackmus ist. Zugabe von etwas Äther erleichtert die Trennung. Man läßt nun über Nacht stehen, filtriert und bestimmt die Sulfate wie unter b) angegeben.

Auswertung der Ergebnisse. Im Hinblick auf die bis jetzt bekannten Vorgänge bei der Sulfonierung ist es nicht angebracht, von einem Sulfonierungsgrad zu sprechen. Über die Form, in der die organisch gebundene Schwefelsäure in sulfonierten Ölen vorliegt, sind verhältnismäßig wenig Einzelheiten bekannt, doch scheint es sich, nach der Schindlerschen Fraktionierung zu urteilen, um keine einheitlichen Körper zu handeln. Es wird allgemein angenommen, daß die Emulgierungsfähigkeit gegenüber anderen Ölen, wie z. B. Mineralöl, mit der Menge an organisch gebundenem SO_3 wächst. Die Werte für die organisch

gebundene Schwefelsäure sind umgekehrt proportional dem Gehalt des in sulfonierten Ölen vorhandenen unveränderten Öles.

VII. Neutrale, gebundene Schwefelsäure. Die Menge der „neutralen gebundenen Schwefelsäure" wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$\text{Neutrale geb. } SO_3 = \%\text{ org. geb. } SO_3 . \frac{SO_3ONa}{SO_3} = \%\text{ org. geb. } SO_3 . 1{,}49.$$

Bemerkungen. Die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme ist nicht ganz zutreffend. Das Ausmaß der Neutralisation geht aus dem p_H-Wert hervor. Manchmal liegt ein Teil der Fettschwefelsäureester als Ammonsalze vor, für die der Faktor 1,49 nicht zutrifft. Da bei obiger Berechnung angenommen wird, daß Fettschwefelsäureester vorliegen, so müssen die in Arbeitsweise 1 erhaltenen Werte benutzt werden.

VIII. Gebundene und freie Fettsäuren. Etwa 4 *g* des Öles werden in ein breites Becherglas (500 *ccm* Inhalt) gebracht und mit 50 *ccm* neutralem 95%igen Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt. Die Lösung wird nun bis zum Farbenumschlag mit alkoholischer 0,1 n-Kalilauge titriert. Dann wird leicht gekocht bis kein Ammoniak mehr entweicht (Prüfung mit feuchtem Lackmuspapier!), abgekühlt und noch eine kleine Menge alkoholischer 0,1 n-Kalilauge zugefügt und zur Entfernung etwa noch vorhandener Ammoniakreste neuerdings gekocht. Nach abermaliger Abkühlung wird die Titration beendet. Die Gesamtzahl der verbrauchten *ccm* alkoholischer Kalilauge wird notiert. Bei dieser Arbeitsweise treten folgende Bestandteile der sulfonierten Öle in Reaktion (vergl. Tabelle S. 147):

III. Schwefelsäure und (oder) Salzsäure und (oder) ihre Ammonsalze.

IV. Freie Fettsäuren und (oder) ihre Ammonsalze.

V. Fettschwefelsäureester (mit freien COOH oder $OSO_2 . OH$-Gruppen) und (oder) ihre Ammonsalze.

VI. Sulfosäuren und (oder) ihre Ammonsalze.

Nun fügt man 150 *ccm* Wasser zu und titriert die Lösung mit 0,1 n-Schwefelsäure bei Anwendung von Methylorange als Indikator. Aus obiger Aufstellung ist zu ersehen, daß die erforderliche Menge der Schwefelsäure der Menge der freien und gebundenen Fettsäuren, sowie der in Fettschwefelsäureestern vorliegenden COOH-Gruppen entspricht. Der in *mg* KOH je 1 *g* Öl umgerechnete Wert wird mit (B) bezeichnet. [Wert (A), Gesamtalkali, S. 151.] Um Hydrolysenfehler zu vermeiden, verwendet man zur Titration alkoholische Lauge.

IX. Freie Fettsäuren. Die freien Fettsäuren, ausgedrückt in der zu ihrer Neutralisation erforderlichen Menge KOH in *mg* auf 1 *g* Öl, können aus (B — A) berechnet werden. (Gebundene + freie Fettsäuren + COONa der Fettschwefelsäureester) — (Gesamtalkali — gebundener Fettsäure + + COONa der Fettschwefelsäureester).

X. Ammoniak. Ammoniak kann nach folgendem Schema errechnet werden.

[*ccm* 0,1 n-Schwefelsäure in Abschnitt VIII] — [*ccm* alkoholischer 0,1 n-Kalilauge in Abschnitt VIII]

entsprechend:

[IV. Gebundenen und freien Fettsäuren
V. COONa-Gruppen der Fettschwefelsäureester] — [III. Schwefelsäure und (oder) Salzsäure und (oder) ihren Ammoniumsalzen
IV. Freien Fettsäuren und (oder) ihren Ammonsalzen
V. Freien COOH- oder SO_2OH-Gruppen der Fettschwefelsäureester und (oder) ihren Ammonsalzen
VI. Sulfosäuren und (oder) ihren Ammonsalzen]

= „Gesamtalkali" A (entsprechend gebundenen Fettsäuren und COONa-Gruppen der Fettschwefelsäureester) — Ammoniak = C.

Bemerkungen. 1. Die Berechnung ist ungenau bei Gegenwart folgender Stoffe:

a) freier Schwefelsäure und (oder) Salzsäure.
b) Schwefelsäureestern mit freien COOH- oder OSO_2OH-Gruppen,
c) Sulfosäuren.

Die Verfasser weisen darauf hin, daß auf Grund vorläufiger Untersuchungen die oben angegebenen Stoffe fehlen, sofern das Öl bei einer Verdünnung 1:250 einen p_H-Wert über 4,0 zeigt. Bei Ölen, die Zersetzung unter Bildung freier Schwefelsäureester oder freier Sulfosäuren erfahren haben, versagt das Verfahren. Die sulfonierten Öle im gewöhnlichen Sinne sind nur beständig, wenn die Ester in Form ihrer Monoalkalisalze vorliegen. Es gibt jedoch auch säurebeständige Öle, die auch bei p_H-Werten unter 4,0 beständig sind.

2. Bei Gegenwart von Ammoniak kann die Größe C negativ sein. Sie wird in *mg* KOH auf 1 *g* Öl errechnet. Die Ammoniakprozente ergeben sich dann nach der Gleichung

$$\% \text{ Ammoniak} = \frac{(A—C).1{,}703}{56{,}1} \text{ (in } g \text{ auf } 100\ g \text{ Öl).}$$

In der Zusammenfassung der Ergebnisse weisen die Verfasser darauf hin, daß die restlichen Bestimmungen im zweiten Teil ihrer Arbeit noch besprochen werden. Ferner befindet sich am Schluß der Arbeit noch eine vollständige Liste der maßgebenden Arbeiten über sulfonierte Öle, die seit der letzten Bibliographie (J.I.S.L.T.C. 1928, S. 490 und J.A.L.C.A. 1929, S. 196) erschienen sind. F. Neumüller.

Fette, Wachse, Ceresin. Über die Verwendung der Wasserdampfdestillation in der Fettanalyse berichtet W. Weiß[1]), wobei er als Beispiel die Untersuchung der festen Fettsäuren eines Baumwollsamenöls auf ihre Zusammensetzung anführt. Bei einer der-

[1]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 151 (1932).

artigen Untersuchung gibt die fraktionierte Wasserdampfdestillation insofern Aufschluß, als die Menge Säure, die mit je 100 *ccm* Wasser übergeht, konstant ist und, in *ccm* 0,1 n- oder 0,05 n-Lauge ausgedrückt, als Dons-Lüftsche Zahl bezeichnet wird.

Dieselbe beträgt für die einzelnen Säuren:

3,20 *ccm*	0,05 n-Lauge	=	0,0365 *g*	Myristinsäure
0,60 „	„	„	= 0,0077 *g*	Palmitinsäure
0,20 „	„	„	= 0,0028 *g*	Stearinsäure
0,04 „	„	„	= 0,0006 *g*	Arachinsäure.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung wurden zuerst die gesättigten Säuren mit Hilfe ihrer Bleisalze von den ungesättigten getrennt, dann die unlöslichen Bleisalze mehrfach mit Äther am Rückflußkühler erhitzt, mit Salzsäure zerlegt und die freigewordenen Säuren mit Äther aufgenommen. Die fraktionierte Krystallisation derselben aus Äther und Alkohol, die anschließende Wasserdampfdestillation und die Schmelzpunktbestimmungen ließen erkennen, daß die festen Säuren aus Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure bestanden, daß aber noch eine vierte, und zwar vermutlich Myristinsäure, vorhanden sein mußte. Zur näheren Untersuchung wurde dann das Fettsäuregemisch der fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen; die erhaltenen Werte von 26 Fraktionen wurden in Kurven aufgezeichnet. Durch Vergleich der erhaltenen Kurventafel mit solchen von selbst hergestellten Mischungen der genannten Säuren in verschiedenen Verhältnissen konnte Weiß dann feststellen, daß die reinen gesättigten Fettsäuren aus etwa 0,3% Myristinsäure, 94,1% Palmitinsäure, 4,7% Stearinsäure und 0,24% Arachinsäure bestanden.

Die fraktionierte Wasserdampfdestillation ermöglicht es, mit ziemlich großer Genauigkeit die quantitative Zusammensetzung gesättigter Fettsäuren unter geringem Materialverbrauch (Weiß verwendete zu jedem Versuch etwa 0,1 *g* Einwage) zu ermitteln, wobei allerdings stets Vergleichsversuche mit bekannten Fettsäuregemischen ausgeführt werden müssen.

Zur Chemie des Verderbens der Fette gibt K. Täufel[1]) einen Überblick und gleichzeitig auch eine Verbesserung der zum chemischen Nachweis des Verderbens dienenden Reaktionen. Der Nachweis der bei der autoxydativen Aufspaltung gebildeten Aldehyde nach der Methode von Th. v. Fellenberg[2]) mit fuchsinschwefliger Säure leidet darunter, daß auch andere reduzierende Stoffe die Reaktion hervorrufen können, während die Reaktion nach H. Kreis[3]), nach den Angaben von W. C. Powick[4]) sowie von J. Pritzker und R. Jungkunz[5]), eine spezifische Reaktion für den Epihydrinaldehyd ist, welcher sich einerseits mit Wasserdampf nicht übertreiben läßt und andererseits beim Erhitzen auf 150—160°

[1]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 147 (1932). — [2]) Mitt. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **15**, 204 (1924). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 78 (1928). — [4]) Journ. Agricult. Research **26**, 323 (1923); vergl. diese Ztschrft. **80**, 394 (1930). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 394 (1930).

zerstört wird. Täufel schlägt daher folgende Modifikation vor, um die die Reaktion störenden Aldehyde zu entfernen: Das zu untersuchende Öl oder das vorsichtig geschmolzene Fett unterwirft man in einer geeigneten Apparatur der Wasserdampfdestillation, wodurch die flüchtigen Aldehyde abgetrieben werden; jetzt versetzt man das verbliebene Öl unter Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure und leitet unter ständiger Kühlung und unter Umschwenken einen raschen Luftstrom durch das Öl-Salzsäuregemisch. Den durchstreichenden Luftstrom, welcher den Epihydrinaldehyd mit sich reißt, fängt man in einem geeigneten Absorptionsgefäß[1]) auf, welches mit einer Mischung aus gleichen Teilen einer 0.1%igen alkoholischen Phloroglucinlösung und konz. Salzsäure beschickt ist. Die dabei entstehenden Farbtöne können durch Colorimetrierung oder durch Vergleich mit einer empirischen Farbenskala eine annähernde Abschätzung des Epihydrinaldehydgehaltes geben. Wenn auch diese Modifikation für feste Fette noch keine einwandfreien Resultate gewährleistet (an einer geeigneten Arbeitsweise für feste Fette wird noch gearbeitet), so gibt sie doch die Sicherheit, daß Störungen durch Peroxyde oder peroxydhaltigen Äther sowie andere Substanzen vermieden werden. Wie Täufel feststellen konnte, beträgt die Empfindlichkeit der Reaktion 1:10000000. Infolge dieser großen Empfindlichkeit ist es daher nicht angebracht, jede positive Reaktion im Sinne einer festgestellten Verdorbenheit auszuwerten, während ein stark positiver Ausfall der Reaktion schon den Schluß zuläßt, daß das Fett schon die erste, harmlose Periode der Autoxydation bereits überwunden hat und schnell dem zersetzenden Abbau zutreibt.

Zum Nachweis der Verdorbenheit der Fette beim Angreifen der gesättigten Glyceride, der Ketonbildung, wird folgende Arbeitsweise empfohlen: In einen Fraktionierkolben von 200 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen, der mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist, gibt man zuerst 180 *ccm* Wasser und einige Siedesteine und destilliert davon 25—30 *ccm* in ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Reagensglas ab. Zu diesem Destillat setzt man 0,4 *ccm* Salicylaldehyd, schüttelt gut um und gießt nach dem Absitzen des Aldehyds das überstehende Wasser bis auf etwa 4 *ccm* ab, schüttelt von neuem bis zur Emulsionsbildung und gibt dann aus einer Pipette 2 *ccm* konz. Schwefelsäure in die Mitte der Flüssigkeit und vermischt auch diese durch Schütteln. In kurzer Zeit scheidet der Aldehyd sich an der Oberfläche ab, wobei höchstens eine schwache Rosafärbung desselben bei diesem Blindversuch auftreten darf, denn reiner Salicylaldehyd bleibt dabei gelb.

Nun gibt man durch einen langen Trichter 10 *g* des zu prüfenden Fettes in das noch etwa 150 *ccm* betragende Wasser des Kolbens und destilliert wieder 25—30 *ccm* in ein neues Reagensglas mit eingeschliffenem Stopfen. Mit diesem Destillat verfährt man genau ebenso wie beim Blindversuch; sind aber auch nur Spuren von Ketonen vorhanden, so färbt sich der Salicylaldehyd rosa bis tiefrot. Da die Färbungen in der Wärme intensiver auftreten, so ist es bei schwacher Reaktion ratsam, die Destillate

[1]) K. Täufel und P. Sadler, diese Ztschrft. **90**, 20 (1932).

vom Blind- und Hauptversuch auf 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad zu stellen, da dann die Unterschiede deutlicher hervortreten.

Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt nach den Versuchen Täufels 1:500000; da unreiner Salicylaldehyd leicht eine Rotfärbung annimmt, so ist stets ein Blindversuch auszuführen. Zeigt sich dabei eine zu starke Rötung des Salicylaldehyds, so muß derselbe gereinigt werden. Auch bei dieser Reaktion ist bei Beurteilung der Öle auf die hohe Empfindlichkeit der Reaktion Rücksicht zu nehmen.

Über seine Untersuchungen von verschiedenen Handelssorten von Bienenwachs hat s. Zt. H. Reck[1]) berichtet. Die Arbeit gibt ein recht gutes Bild über die Zusammensetzung guter Bienenwachse, wie sie vom D. A. B. V verlangt wurden, und zeigt auch, woran man die gewöhnlichen Zusätze, wie Paraffin, Ceresin oder Stearinsäure, die in Handelsware ohne bestimmte Deklaration oft anzutreffen sind, erkennt. Reck bestimmte das spezifische Gewicht nach der Methode von E. Richter[2]), der das Wachs in Alkohol gießt, um gute Kugeln zu erhalten, und dann verdünnten Alkohol zur Bestimmung verwendet. Zur Vorprüfung des spezifischen Gewichtes schlägt Richter Ammoniak (D = 0,95 bis 0,96) vor, in dem gutes Bienenwachs entweder untersinkt oder in der Schwebe bleibt. Der Schmelzpunkt wurde nach den Methoden des D. A. B. IV und V bestimmt. Sodann wurde noch die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verhältniszahl nach der Xylolmethode von P. Bohrisch, bezw. R. Berg[3]) ausgeführt, sowie die Prüfung nach G. Buchner[4]) auf Stearinsäure und Harze. Für die spezielle Prüfung auf Fichtenharz wird die Methode von E. Donath[5]) in der Modifikation von E. Schmidt[6]) empfohlen, welche auf der Bildung von Nitrokörpern beruht und durch Kochen des Wachses mit der 4—5fachen Menge roher Salpetersäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser sowie Alkalisieren der Lösung mit Ammoniak ausgeführt wird. In der Arbeit ist eine Analysentabelle von 20 verschiedenen Wachsproben nebst einer Beurteilung auf Grund der Analysenbefunde gegeben, sowie nachstehende Tabelle der Analysenwerte verschiedener Mischungen, die aus a) Wachs mit 50% Paraffin, b) Paraffin mit 25% Bienenwachs, c) Wachs mit 25% Stearin und d) Wachs mit 50% Stearin bestanden.

Mischung	a	b	c	d	normal nach dem D.A.B.V
Schmelzpunkt . .	58°	54°	60°	56°	63,5—64,5
Spez. Gew. . . .	0,935	0,917	0,951	0,946	0,960—0,970
Säurezahl . . .	10,31	5,21	67,79	115,02	18,7—24,3
Esterzahl . . .	36,82	18,40	55,91	30,86	72,9—76,7
Verhältniszahl . .	3,57	3,53	unter 1	unter 0	1:3,6—3,8

[1]) Pharm. Zentralhalle **65**, 499 (1924). — [2]) Pharm. Zentralhalle **52**, 407 (1911). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 196 (1926). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 198 (1926). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **12**, 326 (1873). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **17**, 509 (1878).

Da die übliche Handelsware, die ohne Deklaration in den Handel gebracht wird und sich meistens als ein Gemisch verschiedener Substanzen, dem durch Zusatz von Farb- und Geruchstoffen das Aussehen von Wachs gegeben wird, erweist, so schlägt Reck, und mit vollem Recht, vor, auch hier eine, wenigstens annähernde Angabe der prozentualen Mengen der Zusatzstoffe zu verlangen. Der von ihm und anderen geforderten Erhöhung des Schmelzpunktes, der Esterzahl und der Verhältniszahl hat das D. A. B. VI bereits Rechnung getragen.

Über das Verhalten des Bienenwachses gegen Trichloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur veröffentlicht G. Buchner[1]) eine kurze Arbeit, in der er nachweist, daß auch hier, ebenso wie bei der Behandlung mit Äther, eine Verschiebung der Wachsbestandteile eintritt. Im Trichloräthylen lösen sich etwa 30% des Wachses, und zwar gehen dabei sehr geringe Mengen der freien Wachssäure, geringe Mengen des Esters und größere Anteile der Kohlenwasserstoffe in Lösung. Leicht löslich in Trichloräthylen sind: Stearinsäure, Paraffin, Japantalg, Talg und Peche, während Ceresin, Carnaubawachs und Montanwachs schwerer löslich sind. Übergießt man 1 *g* fein zerschnittenes Bienenwachs mit 5 *ccm* Trichloräthylen und läßt es bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man eine dünnschleimige Mischung. Bienenwachs mit 20% Gheddawachs gibt eine dickschleimige Mischung und eine ebensolche erhält man bei Wachs mit einem Zusatz von 20% Carnauba- oder Montanwachs, wobei die letzteren noch ungelöst auf derselben schwimmen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in organischen Mitteln schlägt J. J. Deeney[2]) vor, dieselbe bei 25° auszuführen und zu dem Zweck das zerkleinerte Wachs 2 Tage unter bisweiligem Umschütteln mit dem Lösungsmittel bei dieser Temperatur zu halten, oder die Mischung anfangs bis zur Lösung des Wachses zu erhitzen, dann abzukühlen, und die Menge von Wachs im Lösungsmittel zu bestimmen, die bei 25° eine klare Lösung, bei 24° aber eine Trübung gibt. Eine Löslichkeitstabelle von Bienenwachs in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Alkohol, Leinöl, Rosmarin- und Terpentinöl ist in der Arbeit angegeben.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachsen hat C. S. Glickman[3]) ausgearbeitet, da die Tropfmethode sowohl, wie auch die Bestimmung im Capillarrohr keine gut übereinstimmenden Resultate geben. Außerdem hat diese Methode auch den Vorteil, daß man bei ihr gleichzeitig auch den Erweichungspunkt (Softening point) mitbestimmen kann. In einer Gegenüberstellung mit den anderen beiden Methoden zeigt dieselbe recht gute Resultate.

Man füllt durch Einsaugen des geschmolzenen Wachses ein Röhrchen von 10 *cm* Länge, 0,62 *cm* Durchmesser und 0,58 *cm* lichter Weite

[1]) Chem. Ztg. **52**, 319 (1928). — [2]) Americ. Journ. Pharm. **104**, 19 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3361 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 304 (1932).

bis zur Höhe von 5 *cm* mit dem Wachs an, dann verschließt man das ungefüllte Ende mit dem Daumen und bläst so lange auf das eingefüllte Wachs, bis es genügend abgekühlt ist, um seine Höhe nicht mehr zu verändern. Hierauf legt man das Röhrchen offen bei Seite und läßt es ½ Stunde bei Zimmertemperatur abkühlen, worauf man es an einem Thermometer befestigt und in ein Becherglas mit Wasser soweit einsenkt, daß das obere Niveau des Wachses mit dem des Wassers gleich ist. Man erwärmt in der Weise, daß die Temperatur in 1 Minute um 3° ansteigt und liest die nachstehenden Zahlen ab:

Den Erweichungspunkt (die Temperatur, bei welcher das Wachs durchsichtig wird).

Den Schmelzpunkt (die Temperatur, bei welcher das Wachs im Röhrchen anzusteigen beginnt).

Die Lösungsrefraktionszahl zur Bestimmung von Öl in Wachs betitelt sich eine ältere Arbeit von R. E. Wilson und R. E. Wilkin[1]), in welcher sich aber die Verfasser nur mit der Bestimmung von Öl in Paraffin beschäftigen. Sie lösen dazu 5 *g* Substanz in 75 *ccm* Dichloräthylen, kühlen die Lösung in Eis auf — 18° C ab und filtrieren bei dieser Temperatur die Lösung im Apparat nach D. Holde[2]) zur Bestimmung von Öl in Paraffin oder in einem Kühltrichter und waschen den dabei auf dem Filter verbliebenen Niederschlag mit nochmals 75 *ccm* Dichloräthylen, welches auf dieselbe Temperatur abgekühlt ist, aus, sodaß das Gesamtfiltrat 150 *ccm* beträgt. Das Dichloräthylen dunstet man auf dem Wasserbad ab, bringt den Rückstand in ein Wägeglas und wägt, nachdem man die letzten Reste des Rückstandes mit wenig Dichloräthylen oder Petroläther gleichfalls hineingespült hat. Der von allen Lösungsmitteln befreite und gewogene Rückstand wird darauf in einer gerade zu seiner vollständigen Lösung ausreichenden Menge (es genügen meistens 1,2 *ccm*) eines Mineralöles (mineral seal-ligature oil) vom Brechungsindex 1,4470 gelöst und wieder gewogen; der Brechungsindex dieser Lösung wird bei 25° C bestimmt. Aus einer der Arbeit beigegebenen Kurventafel kann man aus dem Brechungsindex den Ölgehalt dieser Lösung ablesen und daraus den Ölgehalt des Paraffins nach dem Ansatz

$$\% \text{ Öl im Paraffin} = \frac{(\text{Gew. des Rückstandes} + \text{Lösungsm.}) . \% \text{ gef. Öl}}{\text{Einwage}}$$

berechnen.

W. Dehio.

[1]) Ind. Eng. Chem. **16**, 9 (1924). — [2]) Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., S. 154 (1918).

Colorimetrische Wismutbestimmung.

Von

C. Mahr.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn).

[Eingegangen am 28. Juni 1933.]

Die colorimetrische Bestimmung geringer Wismutmengen beruht auf der Gelbfärbung, die beim Zusatz eines Überschusses von Kaliumjodid auftritt und die auf die Bildung von BiJ_4'-Ionen zurückzuführen ist. Diese in verschiedenen Ausführungsformen[1]) in der Praxis angewendete Methode setzt jedoch voraus, daß Metalle, die schwerlösliche Jodide bilden können oder durch deren Anwesenheit eine Jodausscheidung hervorgerufen wird, abwesend sind oder vorher entfernt wurden. Störungen sind also vor allem bei der Anwesenheit größerer Mengen von Blei, Silber, Kupfer und Eisen zu erwarten. Eine Jodausscheidung wird bei der üblichen Ausführungsform durch Zusatz von schwefliger Säure vermieden, doch muß dieser Zusatz in mäßigen Grenzen bleiben, da beim Zusammentreffen von Jodid und Sulfit in größerer Konzentration ebenfalls eine Gelbfärbung auftritt. Neuerdings ist nun von M. Teitelbaum[2]) eine andere colorimetrische Wismutbestimmung vorgeschlagen worden, die auf der Fällung des Wismuts als Pyrogallat beruht und die die Menge des Niederschlags durch die Intensität der Blaufärbung einer Lösung von Phosphor-Molybdän-Wolframsäure ermittelt. Auch diese Bestimmung wird durch die Anwesenheit größerer Bleimengen unmöglich gemacht. In allen Fällen ist also eine vorherige Abtrennung des Bleis und unter Umständen auch die anderer Elemente erforderlich. Es besteht somit, besonders auch im Hinblick auf die praktisch wichtige Wismutbestimmung im Kupfer und Blei, ein dringendes Bedürfnis nach einer colorimetrischen Wismutbestimmung, die rasch und einfach selbst sehr geringe Wismutmengen auch bei Gegenwart anderer Schwermetalle zu bestimmen gestattet. Denn wenn auch zur Lösung dieser Aufgaben die Methoden der quantitativen Spektralanalyse herangezogen werden können, so stehen doch die dafür nötigen kostspieligen Apparate nicht überall zur Verfügung und für gelegentliche Untersuchungen lohnt die notwendige Einarbeitung in diese spezielle Arbeitsweise nicht.

[1]) Siehe u. a.: C. Frick und H. Engemann, Chem. Ztg. **53**, 505 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 387 (1930).

[2]) Diese Ztschrft. **82**, 366 (1930).

Bei meinen Arbeiten über neue Bestimmungsmethoden des Wismuts[1]) [2]) wurde die Aufmerksamkeit auf die Gelbfärbung gelenkt, die in Wismutsalzlösungen beim Zusatz von Thioharnstoff auftritt und die von Komplexverbindungen hervorgerufen wird, deren Zusammensetzung von K. A. Hofmann und K. L. Gonder[3]) zu $Bi(CSN_2H_4)_5(NO_3)_2OH$, $Bi(CSN_2H_4)_2Cl_3$ und $Bi(CSN_2H_4)_3Cl_3$ ermittelt wurde. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß diese Reaktion auch bereits analytische Anwendung gefunden hat: G. Sensi und S. Seghezzo[4]) verwenden die durch Thioharnstoff hervorgerufene Gelbfärbung zum qualitativen Nachweis des Wismuts. Es wurde jedoch bisher anscheinend noch nicht versucht, diese Reaktion zur colorimetrischen Wismutbestimmung zu benutzen. Der Grund dazu dürfte darin liegen, daß, wie sich bereits bei orientierenden Vorversuchen zeigte, die durch Thioharnstoff in Wismutsalzlösungen hervorgerufene Gelbfärbung bereits beim mäßigen Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet, worauf auch schon eine Bemerkung in der oben zitierten Arbeit von Hofmann und Gonder hinweist. Durch diese Empfindlichkeit der Reaktion gegen den hydrolytischen Einfluß des Wassers scheint eine quantitative colorimetrische Auswertung der Reaktion unmöglich zu sein. Da jedoch der Thioharnstoff nur eine mäßige Löslichkeit in Wasser besitzt, so erschien es aussichtsreich, zur Zurückdrängung der Hydrolyse und zur Erzielung stets gleichbleibender Bedingungen immer eine gesättigte Lösung von Thioharnstoff anzuwenden. Die nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Farbintensität von der Konzentration an Thioharnstoff ergab aber ein wesentlich günstigeres Bild. Bereits in einer Lösung, die an Thioharnstoff halb gesättigt ist, wird die maximale Färbung erreicht und bleibt bis zur vollkommenen Sättigung konstant. Eine für die colorimetrische Wismutbestimmung geeignete Harnstoffkonzentration ist also leicht einzuhalten. Dagegen ergab sich, daß in salpetersaurer Lösung die Farbintensität bei gleicher Wismutkonzentration eine Funktion der Säurekonzentration ist. Aber auch hier liegen die Verhältnisse so, daß es einen weiten, in der praktischen Bestimmung leicht einzuhaltenden Konzentrationsbereich gibt, in dem die Färbung praktisch unabhängig von der Säurekonzentration ist, wie aus der beigefügten Zeichnung (Abb. 13) hervorgeht.

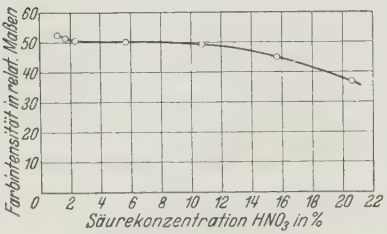


Abb. 13.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 313 (1931).
[2]) Diese Ztschrft. **93**, 433 (1933).
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 242 (1904).
[4]) Annali Chim. Appl. **19**, 392 (1929).

Daraus ergibt sich, daß die Lösung, in der Wismut colorimetrisch bestimmt werden soll, stets etwa 3—9% Salpetersäure enthalten muß. Sulfat-Ionen verändern die in salpetersaurer Lösung erhaltene Farbintensität nicht, Halogen-Ionen bewirken jedoch sowohl eine Änderung der Farbintensität als auch eine Änderung des Farbtones.

Um die Anwendbarkeit der Wismutbestimmung neben anderen Metallen zu prüfen, wurde das Verhalten der wichtigsten Metalle gegen gesättigte, salpetersaure Thioharnstofflösungen qualitativ untersucht. In größerer Konzentration geben dabei Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium und Zinn weiße Niederschläge, die bereits bekannten Verbindungen entsprechen. Erwähnt seien hier die von N. Kurnakow[1]) beschriebene Silberverbindung $AgNO_3 . 3\,CSN_2H_4$ oder die von A. Rosenheim und V. J. Meyer[2]) analysierte Verbindung $2\,Pb(NO_3)_2 . 11\,CSN_2H_4$. In verdünnten Lösungen der erwähnten Metalle treten keine Färbungen auf, Kupfersalzlösungen werden entfärbt. Nur Lösungen von Antimonsalzen geben eine ähnliche Gelbfärbung wie Wismutsalze, wie ja überhaupt das Antimon in seinem analytischen Verhalten häufig sehr große Ähnlichkeit mit dem Wismut aufweist. Die durch Antimon hervorgerufene Gelbfärbung kann durch Zusatz von Kaliumfluorid zum Verschwinden gebracht werden, weil sich dann Antimon-fluoro-Komplexe bilden. Die durch Eisen(3)-salze in Thioharnstofflösungen hervorgerufene Färbung wird durch die Reduktion des Ferri-Ions zum Ferro-Ion verhindert. Liegen in speziellen Fällen gefärbte Ionen wie Cr, Ni und Co in höherer Konzentration vor, so wird man das Wismut durch Schwefelwasserstoff oder durch Reduktion nach L. Vanino und F. Treubert[3]) abscheiden. Bei geringen Wismutmengen dürfte dabei der Zusatz eines Hilfsmetalles, das das Wismut mit niederschlägt, empfehlenswert sein.

Auf Grund des vorher beschriebenen Verhaltens einer mit Thioharnstoff versetzten Wismutsalzlösung ist es nun möglich, eine colorimetrische Wismutbestimmung durchzuführen. Dazu benötigt man: Verdünnte Salpetersäure der Dichte 1,025—1,030 (etwa 4½—5½%ig), ferner verdünnte Salpetersäure der gleichen Dichte, die durch Auflösen von 100 *g* Thioharnstoff im Liter annähernd an Thioharnstoff gesättigt ist (die Lösung ist einige Tage haltbar, geringe Mengen etwa ausgeschiedenen Schwefels werden abfiltriert), festen Thioharnstoff (Sulfocarbamid) „Kahlbaum", sowie eine Lösung von $Bi(NO_3)_3$ in Salpetersäure der Dichte 1,025—1,030, durch deren Verdünnen mit der oben angegebenen thioharnstoffgesättigten Salpetersäure man sich die verschiedenen Farbstufen herstellen kann.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3956 (1891).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **49**, 13 (1906).

[3]) Ber. Deutsch Chem. Ges. **31**, 1303 (1898); vergl. diese Ztschrft. **63**, 313 (1923).

Zur Wismutbestimmung löst man die zu untersuchenden Metallproben in Salpetersäure und dampft den größten Teil der Säure ab. Den Rückstand nimmt man mit Wasser oder mit der verdünnten Salpetersäure (D 1,025—1,030) auf, sodaß die Lösung etwa 4—6% Salpetersäure enthält. Lösliche feste Nitrate oder Sulfate bringt man mit der oben angegebenen verdünnten Salpetersäure in Lösung. Nun verrührt man festen Thioharnstoff in der Lösung. Falls größere Mengen Fremdmetalle anwesend sind, scheiden sich die Thioharnstoffverbindungen dieser Schwermetalle als weißer Krystallbrei ab. Ist Eisen anwesend, so wird die Lösung vor dem Thioharnstoffzusatz durch Kochen mit Hydrazinsulfat reduziert. Nach der Ausfällung der Metall-Thioharnstoffverbindungen filtriert man durch ein Jenaer Glasfilter und wäscht mit thioharnstoffgesättigter verdünnter Salpetersäure nach. Das gelbe Filtrat wird mit der erwähnten thioharnstoffhaltigen Salpetersäure auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und im Colorimeter mit einer aus der Wismutnitratlösung und Thioharnstoff hergestellten Lösung bekannten Gehaltes verglichen. Da gelbe Farbtöne bei künstlichem Licht schlecht zu vergleichen sind, wird als Lichtquelle zweckmäßig eine Tageslichtlampe benutzt und in den Strahlengang des Colorimeters ein Blaufilter eingeschaltet. Bei den in dieser Arbeit veröffentlichten Analysen wurde eine Lifa-Blaufolie benutzt, deren Maximum der Absorption bei 580 $m\mu$ lag und deren Durchlässigkeit bei 580 $m\mu$ 1% betrug. Bei sehr verdünnten Lösungen wurde eine hellere Folie mit derselben Lage des Absorptionsmaximums benutzt, deren Durchlässigkeit im Absorptionsmaximum 20% betrug.

Unter diesen Umständen und bei Verwendung eines Colorimeters nach dem Prinzip von Duboscq mit maximal 50 *mm* Schichtlänge liegen die für den Vergleich mit Standardlösungen ähnlichen Gehaltes günstigsten Wismutkonzentrationen in den Grenzen von etwa 4 *mg* bis 0,2 *mg* Bi auf 100 *ccm* Lösung. Auch bei einem Konzentrationsunterschied von 4:1 zwischen der zu untersuchenden und der Vergleichslösung wurde Proportionalität zwischen Farbintensität und Gehalt festgestellt. Die unten angeführten Analysendaten zeigen, daß es mit dieser einfachen Methode gelingt, neben Blei und Kupfer noch etwa 0,01% Wismut mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen, wobei je nach der Größe der Colorimetergefäße nur Einwagen von 0,5—3 *g* benötigt werden. Die untere Grenze ist hier dadurch gegeben, daß bei allzu hohem Blei- oder Kupfergehalt der Lösung die auskrystallisierenden Thioharnstoffverbindungen die Flüssigkeit zum Erstarren bringen und eine Filtration erschweren. Scheidet man die Hauptmenge des Kupfers oder Bleis vorher ab, so wird man ohne Schwierigkeit noch geringere Wismutmengen im Kupfer oder Blei bestimmen können. Außer Bestimmungen neben diesen Elementen sind in die untenstehende Tabelle auch einige

der neben Quecksilber, Cadmium, Arsen, Eisen und Sulfat ausgeführten Bestimmungen aufgenommen worden. Bemerkt sei noch, daß die mit Thioharnstoff versetzte Wismutlösung viele Stunden haltbar ist und erst allmählich durch eine offenbar aus Schwefel bestehende Trübung unbrauchbar wird. In den Blei, Kupfer und Arsen enthaltenden Lösungen tritt diese Trübung rascher, meist schon nach $^3/_4$—1 Stunde auf. Diese Erscheinung steht vielleicht mit der Eigenschaft des Kupfers, Autoxydationen zu beschleunigen, im Zusammenhang. Wichtig ist, daß die Lösungen bereits unmittelbar nach dem Mischen die endgültige Farbintensität besitzen. Das hat den Vorteil, daß man Lösungen unbekannten Gehaltes zuerst mit einer beliebigen Vergleichslösung vergleichen und dann zur endgültigen genauen Feststellung des Wismutgehaltes eine Wismutsalzlösung möglichst ähnlicher Konzentration herstellen kann.

Tabellarische Übersicht einer Anzahl der in der beschriebenen Weise erhaltenen Analysenresultate.

Gegeben Bi *mg*	Gefunden Bi *mg*	Bemerkungen
2,000	2,025	Meist in 50 oder 100 *ccm* Flüssigkeit.
0,750	0,750	
0,505	0,503	5 *ccm* 2n-H_2SO_4 auf 50 *ccm* Lösung.
0,500	0,492	
0,500	0,520	
0,400	0,389	
0,250	0,252	
0,125	0,121	

Wismut neben Blei (in 100 *ccm*)

Bi *mg*	Pb *g*	Gegeben Bi %	Gefunden Bi %
1,25	0,10	1,25	1,335
1,00	0,20	0,50	0,496
1,00	0,50	0,20	0,188
1,00	1,00	0,10	0,099
0,5	1,00	0,05	0,045
0,5	2,00	0,025	0,022
0,33	3,00	0,011	0,009

Wismut neben Kupfer

Bi *mg*	Cu *g*	Gegeben Bi %	Gefunden Bi %
1,00	0,10	1,00	1,025
0,50	0,30	0,167	0,166
0,50	0,50	0,100	0,098
0,50	1,00	0,050	0,052
0,15	1,50	0,010	0,009

Wismut neben je etwa 0,3 *g* Hg und Cd als Nitrat und 50 *mg* As
gegeben: 0,250 *mg* Bi gefunden: 0,244 *mg* Bi
0,250 *mg* Bi 0,251 *mg* Bi
neben 83 *mg* Eisen nach Reduktion mit Hydrazinsulfat
gegeben: 0,250 *mg* Bi, gefunden: 0,250 *mg* Bi.

Es ist beabsichtigt, die Absorptionskurve der Wismut-Thioharnstofflösungen unter den verschiedenen Bedingungen aufzunehmen und die Bestimmung auch für das absolut-colorimetrische Verfahren nach A. Thiel und W. Thiel[1]) auszuarbeiten.

Ein neuer Weg des Nachweises von Barium, Strontium und Calcium im systematischen Gang der Analyse.

Von
Johanna Brintzinger† und H. Brintzinger.

[Eingegangen am 6. Juni 1933.]

Im Gang der qualitativen Analyse fällt unter Umständen der Ammoniumcarbonatniederschlag — auch dann, wenn der Anteil der Erdalkalien in der Analysensubstanz relativ groß ist — gelegentlich in so geringer Menge aus, daß seine Aufarbeitung nach der Kaliumdichromat-Ammoniumsulfat-Oxalat-Methode, bezw. der Nitrat-Chlorid-Methode praktisch nicht mehr gut möglich ist und nur die spektralanalytische Prüfung auf Barium, Strontium und Calcium übrigbleibt.

Die Ursache eines solchen spärlichen Ausfallens des Ammoniumcarbonatniederschlags kann in einer zu großen Konzentration an Ammoniumsalzen, durch die die Erdalkalicarbonate z. T. in Lösung gehalten werden, ihren Grund haben, sie kann aber außerdem bedingt sein durch einen Gehalt des zum Ausfällen der Ammoniumsulfidgruppe verwendeten Ammoniumhydroxyds und Ammoniumsulfids an Ammoniumcarbonat,

[1]) Zusammenfassung und Literaturangaben siehe Chem. Fabrik **5**, 411 (1932). A. Thiel, diese Ztschrft. **94**, 170 (1933).

wodurch ein Teil der Erdalkalien schon in der Ammoniumsulfidgruppe mit ausgefällt werden kann.

Diese Störungsmöglichkeiten veranlaßten uns, eine andere Art der Abtrennung der Erdalkalien im systematischen Gang der Analyse und, infolge der Eigenart der hierbei entstehenden Verbindungen, auch einen anderen Trennungsgang von Barium, Strontium und Calcium auszuarbeiten:

Nach der Ausfällung der Schwefelwasserstoffgruppe und vor der Fällung der Ammoniumsulfidgruppe werden Barium, Strontium und

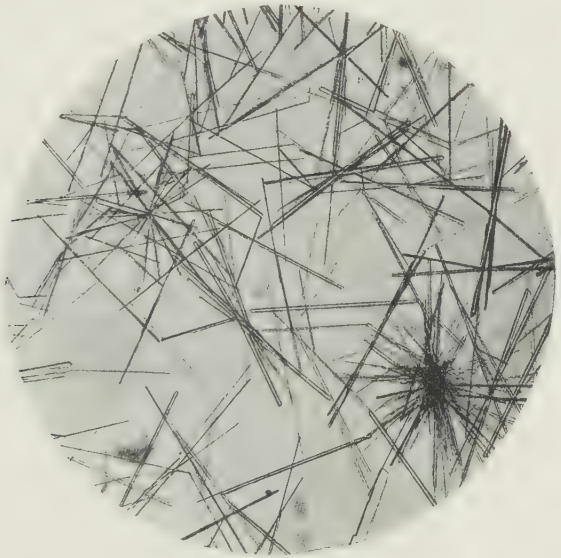


Abb. 14.
Nachweis des Calciums als $CaSO_4 . 2\ H_2O$. Vergrößerung: 125 fach[1]).

Calcium durch Zugabe einiger *ccm* etwa 50%iger, gegebenenfalls auch konz. Schwefelsäure zu dem stark eingeengten Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe als Sulfate ausgeschieden. Bariumsulfat und Strontiumsulfat fallen dabei sofort aus, Calciumsulfat je nach der Konzentration sofort, aber spätestens nach etwa 1—2stündigem Stehen. Der Niederschlag wird auf ein Glas- oder Quarzfrittenfilter abfiltriert und mit etwa 10%iger Schwefelsäure ausgewaschen; er besteht aus $BaSO_4$ und $SrSO_4$, beide rhombisch krystallisierend, die teilweise Mischkrystalle miteinander zu bilden vermögen, und aus dem monoklinen $CaSO_4 . 2\ H_2O$, das mit den beiden anderen Sulfaten Mischkrystalle nicht liefert.

[1]) Herrn Hausmann, wissenschaftlichem Mitarbeiter der Firma Carl Zeiss-Jena, sind wir für die freundliche Mithilfe bei den Aufnahmen der Mikrophotographien zu Dank verpflichtet.

$CaSO_4 . 2 H_2O$ ist in heißer verdünnter Salzsäure verhältnismäßig leicht löslich und wird durch Extrahieren des auf der Fritte befindlichen Niederschlags mit Hilfe dieses Lösungsmittels vom Barium- und Strontiumsulfat getrennt. Zum Nachweis von Calcium wird ein Tropfen des salzsauren heißen Filtrats auf einem Objektträger ganz vorsichtig so eingedunstet, daß vom Tropfenrand her die Krystallisation beginnt, worauf mikroskopisch auf das Vorhandensein der charakteristischen Gipsnadeln untersucht wird (Abb. 14, S. 167).

Die Calciumprobe wird, falls sie beim ersten Salzsäureauszug negativ ausfällt, noch mit einem zweiten und dritten Auszug wiederholt. Erst

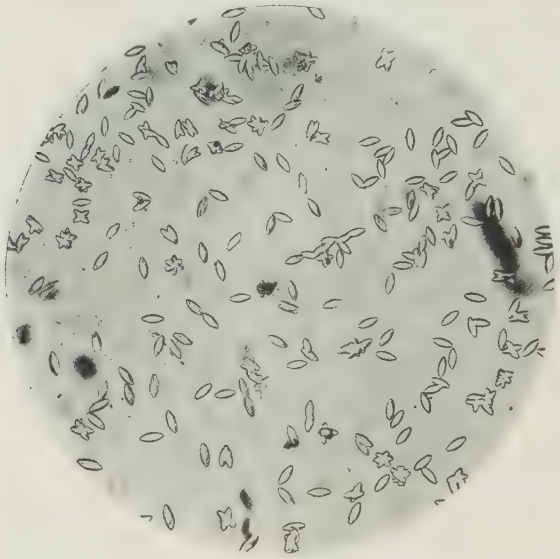


Abb. 15.
Nachweis des Bariums als $Ba[SiF_6]$. Vergrößerung: 125fach.

nach dessen negativem Ausfall ist die Abwesenheit von Calcium eindeutig festgestellt. Ist Calcium gefunden worden, so muß das gesamte vorhandene Calciumsulfat durch heiße verdünnte Salzsäure aus dem Niederschlag herausgelöst und entfernt werden, da die Anwesenheit von Calcium den Nachweis von Strontium stört. Ist das Calciumsulfat quantitativ ausgewaschen, wovon man sich durch die mikroskopische Prüfung der auf dem Objektträger schwach eingedunsteten Extraktionsflüssigkeit auf Abwesenheit von Gipsnadeln überzeugt, wird der Rückstand auf Barium und Strontium untersucht.

Hierzu müssen die Sulfate des Bariums und Strontiums aufgeschlossen werden. Dieser Aufschluß wird ganz einfach so ausgeführt, daß man die Sulfate in die Öse eines Platindrahtes bringt und in dem

heißen reduzierenden Flammenraum des Bunsenbrenners zu den Sulfiden reduziert. Häufig genügt hierzu die nicht zu kleine Sparflamme eines Bunsenbrenners. Es ist vorteilhaft, die Reduktion mindestens 5 Minuten lang durchzuführen. Die entstandenen Sulfide werden nun in ein paar Tropfen konz. Salzsäure gelöst. Praktisch führt man dies so aus, daß man die Platinöse in ein kleines Reagensgläschen oder Glührröhrchen stellt, in dem sich ein paar Tropfen konz. Salzsäure befinden, und das nun erhitzt wird. Die in der Öse befindlichen, gegebenenfalls etwas gesinterten Sulfide werden mit einem Glasstab zerdrückt, wodurch ihre Lösung beschleunigt wird. Der sich beim Lösen entwickelnde Schwefel-

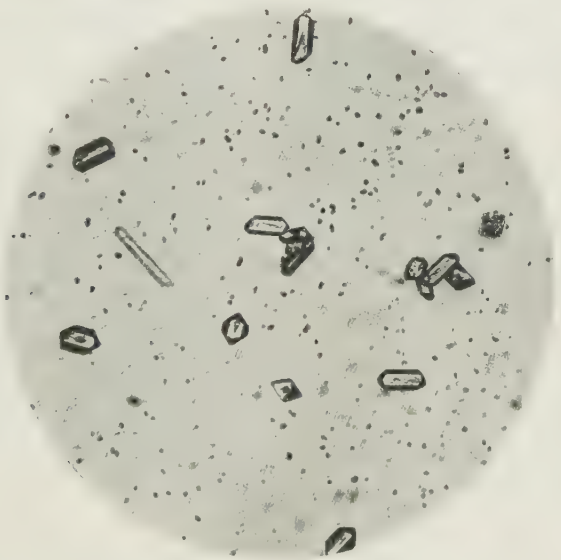


Abb. 16.
Nachweis des Strontiums als $Sr(JO_3)_2$. Vergrößerung: 125fach.

wasserstoff ist durch den Geruch deutlich wahrzunehmen. Nach dem Lösen klärt man die in dem Röhrchen befindliche salzsaure Lösung durch Zentrifugieren und versetzt dann einen Tropfen derselben auf dem Objektträger mit einem Tropfen 30%iger Kieselfluorwasserstoffsäure. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen von Barium bilden sich die rhombischen, häufig weidenblattähnlich aussehenden Kryställchen von $Ba[SiF_6]$, die meist zuerst am Rande des Probetropfens auftreten und unter dem Mikroskop an ihrer charakteristischen Form vorzüglich zu erkennen sind (Abb. 15, S. 168). Diese Probe wird durch die Anwesenheit von Strontium nicht gestört. Vorteilhafterweise führt man die Prüfung auf Barium in zwei verschiedenen Probetropfen durch, die sich auf demselben Objektträger befinden können, wobei man den zweiten Tropfen — um ver-

schiedene Konzentrationsbedingungen zu erhalten — anstatt mit einem, mit zwei Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure und einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt.

Die in dem Röhrchen verbliebene salzsaure Lösung von Barium- und Strontiumchlorid wird nun völlig zur Trockene verdampft, wobei auch auf die völlige Entfernung der im oberen Teil des Röhrchens befindlichen Feuchtigkeit zu achten ist. Den Rückstand nimmt man mit 2—3 Tropfen Wasser auf, fällt mit Kaliumchromat das Barium als Chromat aus, erhitzt etwas über der Sparflamme und klärt die Flüssigkeit durch Zentrifugieren.

Zur Prüfung auf Strontium wird auf einem Objektträger neben einen größeren Tropfen der klaren, chromathaltigen Flüssigkeit ein größerer Tropfen Kaliumjodatlösung gesetzt; beide Tropfen werden dann vorsichtig miteinander verbunden, sodaß ein langsames Ineinanderdiffundieren der beiden Flüssigkeiten erfolgen kann. Hierbei krystallisiert Strontiumjodat aus, infolge der Gegenwart von Kaliumchromat allerdings nicht in der bekannten, beim Vermischen einer reinen Strontiumsalzlösung mit Kaliumjodatlösung meist entstehenden Form von verzweigten, häufig sternchenförmig angeordneten Krystallnadeln, sondern in Form wohlausgebildeter, stark licht- und doppelbrechender rhombischer Krystalle, wie sie in Abb. 16 (S. 169) abgebildet sind.

Die Genauigkeit dieses Abtrennungsverfahrens der drei Erdalkalien von den übrigen Metall-Ionen sowie des Einzelnachweises derselben bei der Aufarbeitung der so erhaltenen Schwefelsäuregruppe ist sehr groß; die Methode dürfte sich deshalb auch zur mikrochemischen Untersuchung auf Barium, Strontium und Calcium eignen. Hierüber soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Jena, den 31. Mai 1933. Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Ursprung und Entwicklung der Absolutcolorimetrie mit Hilfe von Graulösungen.

Von

A. Thiel.

[Eingegangen am 1. Juli 1933.]

Das technisch ausgezeichnet durchgebildete Colorimeter (nach Duboscq-Prinzip) der Firma Ernst Leitz[1]) in Wetzlar ist vor etwa zwei Jahren dadurch zu einem Apparat für absolute Farbmessungen (Absolut-Colorimeter) ausgebaut worden, daß es in Verbindung mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 463 (1931).

einer neuen Intensivbeleuchtung eine Monochromatisierungsvorrichtung in Gestalt eines Satzes genügend enger Spektralfilter erhielt und mit einer homogenen Graufilterlösung (Graulösung)[1]) ausgestattet wurde.

Die Grundlage des neuen Meßverfahrens ist folgende: Läßt man monochromatische Strahlung einerseits durch eine Flüssigkeit, deren spezifische Extinktion (E^1 = Extinktion für 1 *cm* Schichtdicke) gemessen werden soll (Versuchsseite), und anderseits durch eine Vorrichtung hindurchgehen, welche die Lichtintensität (für alle in Betracht kommenden Wellenlängen in gleichem Maße) schwächt (Vergleichsseite), so ergibt sich aus dem Schwächungsverhältnis J_0/J (J_0 = Intensität vor und J = Intensität nach dem Durchgang), das man herstellen muß, um auf der Vergleichsseite dieselbe Helligkeit zu erhalten, wie auf der Versuchsseite — bei ursprünglich gleicher Helligkeit des ungeschwächten Lichtes auf beiden Seiten — und aus der Schichtdicke der Versuchslösung (d_v) deren spezifische Extinktion zu $E_v^1 = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$.

Im Absolutcolorimeter dient als Lichtschwächungsmittel eine Graulösung, die das Licht aller Wellenlängen zwischen etwa 425 und 700 mμ in gleichem Maße schwächt, und zwar in 1 *cm* Schichtdicke auf den Bruchteil $10^{-0,50} = 0{,}316$ der ursprünglichen Intensität. Die spezifische Extinktion ist also $E_g^1 = 0{,}50$.

Wendet man die Versuchslösung in einer Schichtdicke von d_v an und findet man, daß gleiche Helligkeit auf beiden Seiten durch eine Graulösungsschichtdicke von d_g (beide Schichtdicken in *cm*) erzielt wird, so ist die Beziehung erfüllt:

$$J_v = J_g \text{ oder } J_0 \cdot 10^{-x \cdot d_v} = J_0 \cdot 10^{-0,50 \cdot d_g}$$

und daher

$$x = 0{,}50 \cdot \frac{d_g}{d_v}.$$

Wählt man die Schichtdicke der Versuchslösung $d_v = 0{,}50$ *cm*, so wird gerade $x = d_g$, d. h. man kann die spezifische Extinktion der Versuchslösung (für die benutzte Lichtart) als Zahlenwert von d_g (in *cm*) an der Tauchtiefenskala der Graulösung unmittelbar ablesen (ohne jede Umrechnung), eine außerordentliche Vereinfachung und daher ein besonderer Vorzug des Verfahrens.

Da ferner die spezifische Extinktion farbiger Lösungen der Konzentration des gelösten Farbstoffes direkt proportional ist, so ergibt sich in gleich einfacher Weise eine Bestimmung des Farbstoffgehaltes durch eine Ablesung an der Tauchtiefenskala der Graulösung und eine einfache Proportionalitätsrechung, falls der „molare Extinktionskoeffizient" des Farbstoffes bekannt ist. Aber auch die Konzentrationsbestimmung läßt

[1]) R. Diehl, Marburger Sitzungsber. **66**, 65 (1931); A. Thiel und R. Diehl, ebenda **67**, 11 (1932).

sich ohne jede Umrechnung, durch eine einfache Ablesung an der Skala, ausführen, wenn man den Kunstgriff anwendet, die Versuchslösung in einer bestimmten, für jeden Farbstoff ein für allemal ermittelbaren Schichtdicke zu untersuchen. Nach diesem „Verfahren der abgestimmten Schichtdicke" (s. S. 174, Fußnote 1) erhält man das Ergebnis in Konzentrationseinheiten (für einen Farbstoff oder eine sonstwie auf colorimetrischem Wege bestimmbare Substanz) wiederum unmittelbar aus der Ablesung an der Tauchtiefenskala der Graulösung.

Damit erreicht das Verfahren einen kaum noch zu überbietenden Grad von Einfachheit und Bequemlichkeit.

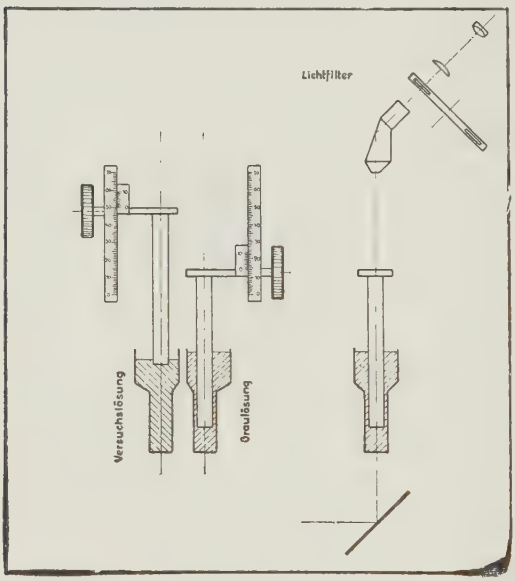


Abb. 17.

In der Abb. 17 ist die Versuchsanordnung schematisch dargestellt, und zwar für ein „einstufiges Colorimeter", d. h. eine Ausführungsform mit nur einem Paare von Tauchbechern. Das Einblickfernrohr ist in diesem Fall (unter 45^0) schräg aufwärts gerichtet. Eine „dreistufige" Ausführungsform in Gestalt eines für die verschiedensten Aufgaben der Colorimetrie geeigneten „Universalcolorimeters" zeigt die Abb. 18 (S. 173), in der die drei Sätze von Tauchbechern und Stäben, das waagerecht angeordnete Einblickfernrohr mit daran montierter Filtersatzscheibe sowie der Beleuchtungsansatz zu sehen sind.

Die Entwicklung des Absolutcolorimeters ist weder durch eine ganz andersartige, für einen recht begrenzten Anwendungsbereich bestimmte Spektralcolorimeter-Konstruktion von O. Spengler und E. Landt[1]), die mir wegen ihrer Bekanntgabe in einer außerhalb der engsten Fach-

[1]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Zuck.-Ind. **81**, 13 (1931), Techn. Teil. Die hierauf bezüglichen Bemerkungen von Spengler und Landt [ebenda **83**, 229 (1933)], wonach „das Absolutcolorimeter im Prinzip mit ihrem Spektralcolorimeter völlig übereinstimme", sind irrig und erledigen sich durch den Hinweis darauf, daß charakteristisch für das Absolutcolorimeter die Ausstattung mit einem flüssigen Graufilter von stetig veränderlicher Durchlässigkeit ist.

kreise kaum zugänglichen Zeitschrift überhaupt nicht zu Gesicht gekommen war, beeinflußt noch gar veranlaßt worden, sondern hat ihren Ausgang von Untersuchungen genommen, die um die Mitte der zwanziger Jahre in meinem Institut begonnen wurden und die Herstellung einer echtgrauen Lösung, die dem Beerschen Gesetz gehorcht, bezweckten. An sich ist ja der Wunsch, solche Lösungen herzustellen, wie L. Heilmeyer[1]) richtig bemerkt, nicht neu. So hat z. B. E. Goldberg[2]) bereits 1911 den Versuch gemacht, Anilinfarben zu echtgrauen Mischungen zu kombinieren. Alle diese Versuche sind aber lange Zeit erfolglos geblieben, weil man sich nicht auf echtgelöste (molekulardisperse) Farbstoffe beschränkt und insbesondere sich nicht davon überzeugt hatte, daß jeder einzelne von ihnen dem Beerschen Gesetz gehorcht. Nur dann aber, wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, läßt sich eine konsequente, auf Rechnung statt auf bloßes Probieren gestützte Synthese von Graulösungen[3]) durchführen.

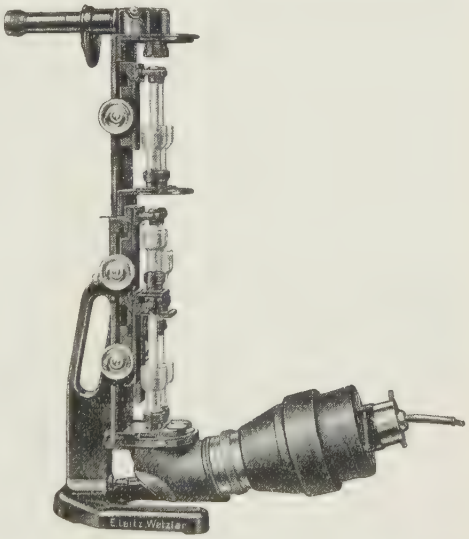


Abb. 18.

So ist denn auch die Idee des Absolutcolorimeters älter als die Anwendung des Stufenphotometers von Zeiss[4]) zu absoluten Farbmessungen in Lösungen, wenngleich die letzte technische Durchbildung durch die Entwicklung des Stufenphotometers sicherlich beschleunigt worden ist.

Das Stufenphotometer von Zeiss verfügt wegen seines mehrjährigen Vorsprunges vor dem Absolutcolorimeter über eine zahlreiche Anhängerschaft. Namentlich in medizinischen Kreisen hat es sich (insbesondere durch die umfangreichen Bemühungen von L. Heilmeyer zur Bearbeitung colorimetrischer Methoden in der Medizin für die stufenphotometrische Bestimmung) eingebürgert.

Trotz dieser Sachlage hat das Leitzsche Absolutcolorimeter neben ihm rasch an Boden gewonnen, wozu insbesondere der Umstand beitrug,

[1]) Klin. Wochenschrft. **12**, 835 (1933).

[2]) Eders Jahrb. d. Photographie u. Reproduktionstechnik 1911, S. 149; Ztschrft. f. wissensch. Photographie usw. **10**, 244 (1912).

[3]) R. Diehl, a. a. O. S. 75. Dieser wesentliche Unterschied ist anscheinend auch Heilmeyer entgangen.

[4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 195 (1933).

daß sich das Meßprinzip durch eine kaum zu überbietende Einfachheit und Durchsichtigkeit auszeichnet und die Ergebnisse bei rationellem Vorgehen unmittelbar am Apparat abgelesen werden können, also keine Berechnung mit Hilfe von Tabellen notwendig ist[1]), ein für die Laboratoriumspraxis vielfach ausschlaggebender Vorzug.

Da im Grunde jede Art von Lichtschwächungsvorrichtungen (also Nicols, Meßblenden, Siebraster, rotierender Sektor, Graufilter verschiedener Art) in gleicher Weise wirkt und nur die Erfordernisse der praktischen Anwendung oder Verwertung für die Auswahl maßgebend sind, ist es von vornherein klar, daß jede mit Hilfe des Stufenphotometers lösbare Aufgabe grundsätzlich auch mit dem Absolutcolorimeter gelöst werden kann. Bei der Entscheidung für das eine oder für das andere wird die Bekanntschaft mit der praktischen Handhabung maßgebend sein, und diese hat, wo ein Vergleich durchgeführt werden konnte, in der Regel für das Absolutcolorimeter entschieden.

In der jüngsten Zeit ist eine energisch und konsequent geführte Entlastungsoffensive für das Stufenphotometer von Zeiss unternommen worden, die sich — da gegen Apparat und Meßprinzip sich beim besten Willen nichts Nachteiliges sagen läßt[2]), geschieht das sogar unter grundsätzlicher Anerkennung der methodischen Vorzüge des Absolutcolorimeters — gegen das im Absolutcolorimeter benutzte spezielle Lichtschwächungsmittel, die Graulösung, richtet. Da ich selbst für die Einführung dieses Mittels in die optische Meßtechnik verantwortlich bin, liegt es mir ob, diesen Angriff anzunehmen und abzuwehren.

Von allem Anfang an ist von mir selbst darauf hingewiesen worden, daß die zur Zeit in Gebrauch befindliche Graulösung, die in Gestalt zweier Teillösungen (A und B) in den Handel gebracht wird, bei Belichtung mit intensiven Lichtquellen, insbesondere mit diffusem Tageslicht oder gar mit direktem Sonnenlicht, einen Ausbleicheffekt zeigt, der sich durch das Auftreten eines grünen Farbtones verrät. Aus diesem Grunde werden die genannten Lösungen nicht nur in braune Flaschen

[1]) A. Thiel und W. Thiel, Chem. Fabrik **5**, 409 (1932).

[2]) Die von Spengler und Landt (a. a. O. S. 229) geäußerten Bedenken wegen gelegentlicher Farbungleichheit der Gesichtsfelder treffen in gleichem und z. T. noch in erhöhtem Maße die im Stufenphotometer von Zeiss benutzten Farbfilter. Den Verfassern scheinen die darauf bezüglichen praktischen Anweisungen (Thiel und Diehl, a. a. O. S. 21) nicht bekannt geworden zu sein. — Ihr Zweifel an der Definiertheit der in den Handel gebrachten Spektralfilter erledigt sich durch den Hinweis darauf, daß (genau wie bei Zeiss) kein Spektralfilter ohne vorherige genaue Schwerpunktsbestimmung hinausgeht. Jedes Absolutcolorimeter enthält eine Tafel mit den Schwerpunkten der beigegebenen Spektralfilter. Übrigens ist entgegen der Vermutung von Spengler und Landt die Herstellung ganzer Serien von Spektralfiltern gleichen Schwerpunktes sehr wohl möglich; die vorkommenden Schwankungen sind im allgemeinen äußerst gering.

eingefüllt (die jedoch gegen Tageslicht keinen ausreichenden Schutz gewähren, in denen die Lösungen also auch gedämpftem Tageslicht nicht für längere Zeit ausgesetzt werden dürfen), sondern müssen außerdem noch in lichtdichten Blechbüchsen aufbewahrt werden.

Die fertig gemischte Graulösung (1 Raumteil Lösung B mit 100 Raumteilen A vermischt) zeigt die gleiche Lichtempfindlichkeit; jedoch spielt diese für die Benutzung im Absolutcolorimeter bei vorschriftsmäßigem Meßvorgang keine Rolle, wie eingehende Sonderversuche bewiesen haben.

Auch im Dunkeln erfährt die fertig gemischte Graulösung (im Gegensatz zu den im Dunkeln beständigen Teillösungen) eine langsame Veränderung, die sich durch einen rötlichen Farbstich zu erkennen gibt. Die Haltbarkeitsdauer habe ich früher auf Grund besonderer Untersuchungen zu 6 Wochen angegeben[1]). Es hat sich aber auf Grund einer 1½jährigen praktischen Erfahrung gezeigt, daß manche Lösungen infolge besonderer Einflüsse, deren Natur noch unbekannt ist, schon früher verderben, vermutlich infolge einer Mitwirkung gelösten Luftsauerstoffes.

Um die damit verbundene Unsicherheit zu beseitigen, ist eine neue Behandlungsvorschrift ausgegeben worden. Diese sieht vor, daß jeweils nur so viel Graulösung hergestellt wird, wie man zur Füllung eines Tauchbechers braucht, nämlich etwa 10 *ccm* (10 *ccm* Teillösung A + 0,1 *ccm* Teillösung B). Diese Menge kann man unbedenklich einige (etwa 4) Tage lang benutzen. Zur Aufbewahrung dient ein braunes Fläschchen von 10 *ccm* Inhalt, das in eine Blechbüchse eingeschlossen wird. Viele Benutzer schütten übrigens grundsätzlich am Abend die tagsüber gebrauchte kleine Flüssigkeitsmenge weg.

Bei längerer Verwendung sollte man täglich eine Kontrollmessung durch Vergleichung mit der speziellen Kontrollösung ausführen, die zu jeder Ausrüstung gehört. Es ist das eine lediglich aus anorganischen Bestandteilen, die chemisch unveränderlich und vollkommen lichtbeständig sind, zusammengesetzte Flüssigkeit, die bei 509 mμ (Spektralfilter S. F. 5) und 617 mμ (Spektralfilter S. F. 10) gerade $^1/_5$ der Extinktion der fertigen Graulösung (E = 0,500) besitzt, mithin in 50 *mm* Schichthöhe einer Graulösungsschicht von 10 *mm* entspricht. Hierbei ergibt sich zugleich — bei Verwendung frisch gemischter Graulösung — eine Kontrolle der Einwandfreiheit der Teillösungen A und B[2]).

[1]) Chem. Fabrik **5**, 411 (1932).

[2]) Die Teillösung B zeigt manchmal im Laufe der Zeit eine grünlichblaue Färbung. Diese entsteht durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase und ist absolut unbedenklich, weil die Lösung B bei der Vermischung mit A später sowieso alkalisch gemacht wird und dabei die gleiche grünlichblaue Farbe liefert.

Diese neue Behandlungsvorschrift bietet die Gewähr dafür, daß man mit durchweg einwandfreien Graulösungen arbeitet, und sichert daher den Benutzer des Absolutcolorimeters gegen jeden Mißerfolg.

Freilich ist eine gewisse Unbequemlichkeit, die in der beschränkten Verwendbarkeit der fertig gemischten Lösung sowie in der Vornahme täglicher Kontrollen liegt, noch ein Schönheitsfehler des Verfahrens; doch wird man diesen bei den sonstigen praktischen Vorzügen der Methode in Kauf nehmen können. Die auf umfangreiche und daher sehr zeitraubende Echtheitsprüfungen der einzelnen Bestandteile gegründete Herstellung einer in jeder Hinsicht hochbeständigen Graulösung, die fertig gemischt verschickt werden kann, macht inzwischen rüstige Fortschritte und wird hoffentlich schon in kurzer Zeit die Benutzer des Absolutcolorimeters von der oben erwähnten Unbequemlichkeit befreien.

Die Angriffe nun, die gegen die Zuverlässigkeit der Graulösung gerichtet worden sind, gehen im wesentlichen von dem Physikalischen Laboratorium der Zeiss-Werke (Dr. Sauer) und von der Medizinischen Universitätsklinik in Jena (Priv.-Doz. Dr. Heilmeyer) aus[1]). Sie stützen sich auf Messungen an Graulösungen, die „aus dem Handel" stammen und bei — nach Versicherung der Autoren — vorschriftsmäßiger Behandlung zum Teil erhebliche Extinktionsdifferenzen, insbesondere im Langwelligen, erkennen lassen.

Die Bemängelung einer kürzeren Haltbarkeitsdauer der fertig gemischten Lösung erledigt sich in einfacher Weise durch den Hinweis auf die nunmehr hierfür gültige neue Behandlungsvorschrift, wie sie oben gegeben ist. Ebenso haben Einwände gegen die Lichtbeständigkeit bei der normalen Messung, die aus Belichtungsversuchen unter völlig andersartigen Bedingungen hergeleitet werden, nicht die geringste Bedeutung. Es ist im Gegenteil durch besondere, systematisch angelegte eigene Belichtungsversuche im Absolutcolorimeter selbst bei der vorgesehenen intensivsten Beleuchtung einwandfrei festgestellt worden, daß bei vorschriftsmäßigem Gebrauch keine nachweisbare Lichtwirkung eintritt.

Was die Unstimmigkeiten bei frisch gemischten Graulösungen betrifft, so muß hier der Grund natürlich in Abweichungen liegen, die bereits bei den Teillösungen vorhanden waren. Eine Aufklärung war bisher leider nicht möglich, da die Herkunft der bemängelten Lösungen nicht bekanntgegeben worden ist, somit auch keine Möglichkeit besteht, der in Rede stehenden Erscheinung nachzugehen, um eine Klärung herbeizuführen. Der Jenaer Befund steht jedenfalls zu anderweitigen Beobachtungen[2]) in völligem Widerspruch, insbesondere aber auch zu

[1]) H. Sauer, Chem. Fabrik, noch im Druck; L. Heilmeyer, Klin. Wochenschrft. **12**, 834 (1933).

[2]) H. Ginsberg, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 401 (1933).

der Tatsache, daß die in meinem Institut seit Anbeginn aufbewahrten Kontrollproben aller bisher ausgegebenen Graulösungsfertigungen (denen also auch die bemängelten Proben ursprünglich entstammt haben müssen) sich bei einer eingehenden, sorgfältigen Nachprüfung Ende März 1933, die unabhängig von verschiedenen Beobachtern nach einer subjektiven und einer objektiven exakten Meßmethode ausgeführt wurde, übereinstimmend als einwandfrei erwiesen haben.

Dieses Ergebnis steht im gleichen Widerspruch, wie zu den Jenaer Beobachtungen, zu einigen Messungen von E. Landt[1]), die zum Teil das gleiche Material betrafen, an dem auch Messungen von Sauer ausgeführt wurden.

Eine Aufklärung der bestehenden Widersprüche wäre lebhaft zu begrüßen. Sie ist aber nur möglich, wenn alle Einzelheiten mit voller Offenheit bekanntgegeben werden in dem Wunsche, eine objektive Klärung zu erzielen.

Für die Absolutcolorimetrie besitzen die erwähnten Einwendungen gegen die Graulösung deswegen keine praktische Bedeutung, weil jeder Benutzer in jedem Augenblick die Möglichkeit besitzt, sich durch eine Vergleichung mit der unveränderlichen Kontrollösung von der einwandfreien Beschaffenheit seiner Graulösung zu überzeugen. Diese Prüfung liefert deswegen durchaus eindeutige Ergebnisse, weil das langsame Verderben der fertig gemischten Lösung sich besonders stark im Meßbereich des Filters S. F. 10, das Ausbleichen am Licht aber am stärksten im Meßbereich des Filters S. F. 5 zu erkennen gibt. Normales Verhalten in beiden Fällen gibt also die Gewähr für einwandfreie optische Beschaffenheit einer Graulösung.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Einige neue fluorescierende Indikatoren.

Von

K. A. Jensen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium A der Technischen Hochschule Kopenhagen. Direktor: Prof. Dr. J. A. Christiansen.

[Eingegangen am 26. Juni 1933.]

Die Anwendung fluorescierender Indikatoren zur acidimetrischen Titration gefärbter Flüssigkeiten ist nach Einführung des neuerdings

[1]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Zuck.-Ind. **83**, 232 (1933), Techn. Teil; abgedruckt auch in Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 310 (1933). Ich verweise auf meine Entgegnung, ebenda S. 312. Die Antwort auf die Ausführungen von Sauer erscheint gleichzeitig mit diesen in der Chem. Fabrik; die Entgegnung auf Heilmeyers Kritik ist in der Klin. Wochenschrft. [**12**, 1144 (1933)] veröffentlicht.

beschriebenen Quarzlampenersatzes „Callophane“[1]) wesentlich erleichtert worden. Da die Anzahl der bisher beschriebenen Indikatoren[2]) keine sehr große ist, und einige der Indikatoren nur schwach fluorescieren, andere ein zu weites Umschlagsgebiet haben, scheint es nicht ganz überflüssig, einige andere fluorescierende Substanzen auf Anwendbarkeit als Indikatoren zu untersuchen, um eine größere Auswahl wirklich brauchbarer Indikatoren zu erhalten.

Das Umschlagsgebiet folgender Substanzen wurde mittels Pufferlösungen von bekanntem p_H-Wert bestimmt:

	Umschlagsgebiet (p_H)	Umschlagsfarben	Intensität der Fluorescenz
Benzoflavin[3])	—0,3— 1,7	gelb-grün	stark
3,6-Dioxyphthalimid[4])	0,0— 2,4	blau-grün	sehr stark
4-Äthoxyacridon[5])	1,2— 3,2	grün-blau	sehr stark
3,6-Tetramethyldiaminoxanthon[6])	1,2— 3,4	grün-blau	stark
β-Naphthylamin	2,8— 4,4	farblos[10])-violett	stark
α-Naphthylamin	3,4— 4,8	farblos-blau	stark
β-Methylämsculetin[7])	4,0— 6,2	farblos-blau	stark
Resorufin	4,4— 6,4	gelb-orange	schwach
3,6-Dioxyxanthon[8])	5,4— 7,6	farblos-blauviolett	stark
3,6-Dioxyphthalsäuredinitril[4])	5,8— 8,2	blau-grün	sehr stark
3,6-Dioxyphthalimid[4])	6 — 8	grün-gelbgrün	sehr stark
Cumarsäure	7,2— 9,0	farblos-grün	stark
Acridinorange[3])	8,4—10,4	farblos-gelbgrün	stark
Äthoxyphenylnaphthostilbazoniumchlorid[9])	9 —11	grün-farblos	sehr stark

Von den untersuchten Substanzen kommen die in sehr stark saurer Lösung umschlagenden und das nur schwach fluorescierende Resorufin

[1]) W. Holthof, diese Ztschrft. **91**, 263 (1933).

[2]) Eine Zusammenstellung der bisher beschriebenen Indikatoren, siehe M. Haitinger, Mikrochemie **11**, 445 (1932).

[3]) Von Dr. K. Hollborn und Söhne, Leipzig.

[4]) Darstellung: J. Thiele und J. Meisenheimer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 675 (1900).

[5]) Darstellung: Konomu Matsumura, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 810 (1927).

[6]) Darstellung: J. Biehringer, Journ. f. prakt. Chem. **54**, 217 (1896).

[7]) Darstellung: H. v. Pechmann und E. v. Krafft, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 423 (1901).

[8]) Darstellung: F. Kehrmann, Ann. der Chem. **372**, 345 (1910).

[9]) Darstellung: O. N. Witt und C. Schmidt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **25**, 1013 (1892).

[10]) Farblos bedeutet keine oder nur sehr schwache Fluorescenz.

als Indikatoren nicht in Betracht. Die übrigen sind sehr wohl brauchbar, namentlich das Dioxyphthalsäuredinitril[1]) und das Dioxyxanthon sind sehr schöne Indikatoren, zur Titration von starken Säuren und Basen besonders geeignet.

Die Indikatorenkonzentration entsprach 0,1 *ccm* 0,1%iger Lösung in 10 *ccm*. Besser verwendet man aber eine 10mal größere Konzentration. Bekanntlich ist der Umschlag der einfarbigen Indikatoren von der Konzentration abhängig. Z. B. beginnen Cumarsäure und β-Methyläsculetin bei 10mal größerer Konzentration schon bei $p_H = 6$, bezw. $p_H = 3$ zu fluorescieren. Obwohl das Umschlagsgebiet dadurch größer wird, ist der Umschlag besser zu sehen, weil die Fluorescenz stärker ist. Man titriere aber nicht auf die erste sichtbare Fluorescenz, sondern auf starke Fluorescenz, d. h. bei Anwendung von Cumarsäure bis $p_H = 8$—9 und bei Anwendung von β-Methyläsculetin bis $p_H = 5$—6. Cumarsäure ist deshalb besonders zur Titration von schwachen Säuren, etwa von der Stärke der Essigsäure, geeignet (für den Basenverbrauch der zugesetzten Cumarsäure muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden). β-Methyläsculetin dagegen ist ein guter Indikator zur Titration von Ammoniak, wenn man, wie gewöhnlich, einen Überschuß einer starken Säure zusetzt und mit Natronlauge auf starke Fluorescenz titriert.

Sehr schwache Basen (wie Anilin) können unter Anwendung von β-Naphthylamin titriert werden (wegen des unangenehmen Geruchs verwende man nicht α-Naphthylamin). Man titriert mit n-Säure unter Anwendung von Vergleichslösung. Sehr schwache Säuren ($p_k = 7$—8) können unter Anwendung von Stilbazoniumchlorid mit n-Natronlauge titriert werden. Zu beachten ist, daß der Umschlag in diesem Fall auf der Ausfällung der unlöslichen Stilbazoniumbase beruht. Diese Ausfällung findet langsam schon bei $p_H = 9$ statt, schnell aber erst bei $p_H = 11$. Bei gewöhnlicher Titrierungsgeschwindigkeit kann man deshalb mit einem Titrierexponenten $= 11$ rechnen.

Schließlich sei erwähnt, daß die fluorescierenden Indikatoren auch zur p_H-Bestimmung stark gefärbter Flüssigkeiten dienen können. Man verfährt in genau derselben Weise wie bei einer gewöhnlichen colorimetrischen p_H-Bestimmung mit Pufferlösungen.

Dem Direktor des chemischen Laboratoriums, Herrn Prof. J. A. Christiansen, der mir die für diese Untersuchungen nötige Zeit und Hilfsmittel gütigst zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[1]) Auch Salicylsäurenitrit fluoresciert, aber, wie die Salicylsäure selbst, nur schwach. Übrigens fluorescieren auch Salicylaldehyd und mehrere Derivate desselben (Oxim, Semicarbazon), und zwar letztere recht stark (Umschlag etwa bei $p_H = 7$ von Farblos in Blau).

Zur acidimetrischen Bestimmung von Sulfid und Hydrosulfid nebeneinander.

Von

K. A. Jensen und **O. V. Rasmussen.**

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium A der Technischen Hochschule Kopenhagen. Direktor: Prof. Dr. J. A. Christiansen.

[Eingegangen am 26. Juni 1933.]

Zur Bestimmung der im technischen Sulfid und Sulfhydrat vorkommenden Verunreinigungen: Thiosulfat, Sulfit und Carbonat sind schon mehrere Methoden angegeben worden[1]). Es kommt wohl aber auch bisweilen vor, daß man eine schnelle Gehaltsbestimmung braucht, ohne direkt an der Menge der Fremdstoffe interessiert zu sein. Die sonst recht bequeme jodometrische Bestimmung[2]) läßt sich in diesem Fall nicht anwenden, weil die wohl nie fehlenden Thiosulfate mitbestimmt werden. Der Gehalt an Sulfid und Hydrosulfid läßt sich erst nach einer zeitraubenden Bestimmung der Thiosulfate berechnen. Übrigens stören auch Sulfite und Carbonate.

Ohne Einfluß sind Thiosulfate dagegen auf die von E. Podreschetnikoff[3]) herrührende acidimetrische Methode. Bei dieser wird erst die hydrolysierte und etwaige freie Alkalität titriert und dann Formaldehyd zugesetzt und weiter titriert. Die sich abspielenden Prozesse sind

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaSH + NaOH \text{ (verbraucht a } ccm \text{ Säure)}$$

$$NaHS + CH_2O + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} \diagup OH^{4)} \\ CH_2 \\ \diagdown SH \end{matrix} + NaOH \text{ (verbraucht b } ccm \text{ Säure).}$$

Wenn die Differenz a − b positiv ist, stellt sie ein Maß für das vorhandene freie Alkali dar, und die Methode ist ursprünglich zu dessen Bestimmung vorgeschlagen worden. In dem heutzutage häufiger vorkommenden Fall ist b > a und die Differenz b − a ein Maß für das Sulfhydrat, a für das Sulfid.

---

[1]) A. Wöber, Chem. Ztg. **44**, 601 (1920); vergl. diese Ztschrft. **68**, 287 (1926). K. Pauli, diese Ztschrft. **68**, 286 (1926). W. S. Calcott, F. L. English und F. B. Downing, Ind. Eng. Chem. **17**, 176 (1925); vergl. diese Ztschrft. **79**, 473 (1930). A. Kurtenacker und R. Wollak, Ztschrft. f. anorg. Chem. **161**, 201 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 132 (1928).

[2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 594 (1923).

[3]) Ztschrft. f. Farbenindustrie **6**, 388 (1907); vergl. diese Ztschrft **67**, 246 (1925/26); P. Budnikoff, diese Ztschrft. **67**, 246 (1925/26).

[4]) Dies ist das erste hypothetische Produkt der Einwirkung, das sich weiter zu verschiedenen Thioverbindungen des Formaldehyds kondensiert.

Indessen ist die Methode von Podreschetnikoff in ihrer ursprünglichen Fassung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator wenig befriedigend[1]).

Da die erste Dissoziationskonstante von Schwefelwasserstoff 10^{-7} ist, sind bei $p_H = 8$ nur etwa 90%[2]) und bei $p_H = 9$ etwa 1% als Hydrosulfid vorhanden. Man begeht also bei Anwendung von Phenolphthalein (Titrierungsexponent, p_H, zwischen 8 und 9) einen Fehler von mehreren Prozent.

Bei $p_H = 11$, der Reaktion einer reinen Hydrosulfidlösung:

$$p_H = \tfrac{1}{2}(P_{k_1} + P_{k_2}) = \tfrac{1}{2}(7 + 15)$$

ist dieser Fehler natürlich $= 0$, dann erreicht aber der Titrierfehler, welcher durch die von dem Wasser abgegebenen oder aufgenommenen Wasserstoff-Ionen bedingt wird, merkliche Werte. Man muß also bei einem p_H-Wert zwischen 9 und 11 titrieren.

Einen genaueren Wert für den Titrierexponent, bei welchem diese Fehler sich kompensieren, läßt sich durch den allgemeinen Fehlerausdruck[3]) errechnen. Dieser erlangt für diese Titrierung folgende Form:

$$F = 100\left(10^{P_{k_1}-P_T} - 10^{P_T-P_{k_2}}\right) + \frac{100\,V}{v\,n}\left(10^{-P_T} - 10^{P_T-14}\right)\%.$$

Setzt man $F = 0$ und vernachlässigt die (im Verhältnis zu 10^{P_T-14}) kleine Größe 10^{-P_T}, so ergibt sich für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration folgender Wert:

$$C_{H+} = 10^{-P_T} = 10^{-11}\cdot\sqrt{1 + \frac{V\,.\,10}{v\,.\,n}}.$$

Bei einer Titrierung mit etwa 25 *ccm* ($v = 25$) 0,1 n-Säure ($n = 0{,}1$) in einem Volum (V) von 50–200 *ccm* ergibt sich $p_T = 9{,}6$–$9{,}8$. Die Auswahl von Indikatoren mit Umschlag in diesem Gebiet ist allerdings keine sehr große; jedoch haben wir im Thymolphthalein, dessen Farbe bei $p_H = 10$–$9{,}6$ von stark Blau in schwach Blau übergeht, einen recht brauchbaren gefunden. Der Umschlag läßt sich bei einiger Übung auf ein paar Tropfen genau erkennen, auch bei Titrierung von stark gefärbten technischen Sulfiden.

Thiosulfate stören wie gesagt bei dieser Titrierung nicht, weil sie nicht mit Formaldehyd reagieren. Sulfite und Carbonate kommen in technischem Sulfid oft in so kleinen Mengen vor, daß die Gegenwart derselben für eine Gehaltsbestimmung belanglos ist. Kommen sie in

---

[1]) P. Budnikoff, a. a. O. behauptet, daß eine Hydrosulfidlösung neutral auf Phenolphthalein reagiert. Dies ist aber keineswegs der Fall.

[2]) $\frac{C_{H_2S}}{C_{HS'}} = \frac{C_{H^+}}{K_1} = \frac{10^{-8}}{10^{-7}} = \frac{1}{10}$.

[3]) N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, XXI (1914).

größeren Mengen vor, so ist eine Ausfällung derselben aber unerläßlich. Da diese Ausfällung keine wesentliche Komplikation darstellt (siehe unten), so nimmt man sie am besten immer vor. Die Podreschetnikoffsche Methode erlangt durch diese Ausfällung und durch die Anwendung von Thymolphthalein den Charakter einer wirklich exakten Methode.

Die Ausführung einer Analyse gestaltet sich also folgendermaßen:

Etwa 10 *g* geschmolzenes oder 20 *g* krystallisiertes Sulfid werden in destilliertem Wasser gelöst und unter Zusatz von 10 *ccm* 10%iger $BaCl_2$- oder $SrCl_2$-Lösung bis auf 1000 *ccm* verdünnt. Nach Absitzen des Niederschlags (es scheint, daß sich der mit $SrCl_2$ erhaltene Niederschlag schneller absetzt) werden 25 *ccm* abpipettiert — oder schneller und besser: man pipettiert sogleich, durch Saugen mittels einer Wasserstrahlpumpe, die Flüssigkeit durch einen mit einem festgestampften Wattepfropfen versehenen Gummischlauch heraus. Man setzt etwa 5 Tropfen 1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung zu und titriert sodann mit 0,1 n-Salzsäure auf schwach Blau (Verbrauch a *ccm*)[1]). Dann setzt man 10 *ccm* mit Phenolphthalein versetztes, neutralisiertes Formalin zu und titriert weiter. Wenn die Lösung nur noch schwach rot ist, wartet man einige Minuten und titriert dann bis farblos (Verbrauch b *ccm*).

Beim Titrieren von reinem Na_2S müssen a und b genau gleich sein. Dies ist auch der Fall mit einer frischbereiteten Lösung von $Na_2S.9\,H_2O$ (zur Analyse), und dies mag wohl als ein Kriterium für die Güte des Umschlags betrachtet werden. Beim Stehen wird der Verbrauch a allmählich größer als b, indem durch Luftoxydation freies NaOH gebildet wird:

$$2\,Na_2S + 2\,O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH.$$

Die beim Titrieren von reinem Natriumsulfid [$Na_2S.9\,H_2O$, zur Analyse, Merck (I)] und einigen technischen Präparaten (II—VII) erhaltenen Werte wurden mit den durch jodometrische Titration erhaltenen Werten verglichen. Letztere wurden durch Titration der mit $BaCl_2$ gefällten Lösungen erhalten und mit dem nach Ausfällung des Sulfids mittels $CdCO_3$ gefundenen Thiosulfatgehalt korrigiert.

Nicht zu kleine Mengen Thiosulfat lassen sich in der mit $Ba(Sr)Cl_2$ gefällten Lösung auch acidimetrisch bestimmen. Nach A. Sander[2]) liefert $Na_2S_2O_3$ mit $HgCl_2$ sogleich die folgender Gleichung entsprechende Menge freie Säure:

$$3\,HgCl_2 + 2\,S_2O_3'' + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HgS,\ HgCl_2 + 2\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot} + 4\,Cl',$$

[1]) Wenn man nicht mit $BaCl_2$ oder $SrCl_2$ gefällt hat, ist die Lösung oft stark gefärbt. Man verdünnt dann auf 100—200 *ccm*, um den Umschlag besser zu sehen.

[2]) Chem. Ztg. **39**, 945 (1915); Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, 9 (1915); **29**, 12 (1916); siehe auch diese Ztschrft. **55**, 340 (1916); **68**, 287 (1926).

während normales Sulfid natürlich nur das Sulfochlorid gibt. Eine Lösung von normalem Sulfid bekommt man aber durch Zusatz von b—a *ccm* 0,1 n-Natronlauge und kann dann nach Sander titrieren.

	Acidimetrisch		Jodometrisch	
	% NaHS	% Na_2S	% NaHS	% Na_2S
I	0,0	32,5	0,0	32,7
II	21,1	0,0	20,8	0,0
III	42,3	20,8	42,2	21,3
IV	58,0	4,0	58,1	4,1
V	4,3	57,8	4,5	58,0
VI	3,2	53,9	3,2	54,3
VII	4,4	52,2	4,2	51,8

Um eine Ausscheidung von HgO zu verhindern, muß man etwas Chlorid zusetzen. Hierzu wird ohne ersichtlichen Grund immer NH_4Cl vorgeschrieben. Besser verwendet man aber KCl oder NaCl, weil man dann nicht gebunden ist, einen in saurer Lösung umschlagenden Indikator anzuwenden. Statt dem allgemein vorgeschriebenen Methylorange verwendet man besser z. B. Bromthymolblau, Bromkresolpurpur oder α-Naphtholphthalein, welche viel schärfer umschlagen, teils weil sie in größerer Nähe des Neutralpunktes umschlagen, teils weil der Umschlag in Blau (-violett, -grün) besser zu ersehen ist.

Übrigens kann man auch Carbonat + Sulfit durch eine acidimetrische Titration schätzungsweise bestimmen. Der Mehrverbrauch einer nicht gefällten gegenüber einer mit $BaCl_2$ gefällten Lösung entspricht nämlich dem Carbonat + Sulfit, indem Sulfit mit Formaldehyd NaOH bildet und Carbonat zu Bicarbonat titriert wird. Wir haben gefunden, daß eine mit Formalin versetzte Sulfitlösung von $SrCl_2$ nicht gefällt wird, und versucht, dadurch das Sulfit allein zu bestimmen. Die Methode scheitert aber daran, daß durch Fällung des Carbonats auch ein Teil des Sulfits durch induzierte Fällung mitgefällt wird. Irgendeine praktische Bedeutung käme einer solchen Methode auch nicht zu, weil in technischem Sulfid zu kleine (bei den hier angewendeten Analysenmengen weniger als 0,1 *ccm* 0,1 n-Säure entsprechende) Sulfitmengen enthalten sind.

Zusammenfassung.

Es wurde die Methode von Podreschetnikoff verbessert, und gezeigt, daß die abgeänderte Methode zur schnellen und genauen Gehaltsbestimmung von technischem Sulfid und Sulfhydrat sehr geeignet ist.

Die Farbenreaktionen des Mandelöls und des Aprikosenkernöls.

Von

Herm. Mohler und **Hans Benz.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.

[Eingegangen am 5. Juli 1933.]

Einleitung.

Für die Neuausgabe des Schweizerischen Lebensmittelbuchs unterzogen wir die für die Reinheitsprüfung von Mandelöl in der Literatur angegebenen Farbenreaktionen, die sich vorwiegend auf den Nachweis von Aprikosenkernöl beziehen, einer Nachprüfung und gingen dabei von den folgenden von P. Buttenberg[1]) im Zusammenhang mit der Bearbeitung der „Leitsätze über Marzipan, Marzipanersatz und marzipanähnliche Fabrikate" angeführten Methoden aus:

1. Reaktion nach H. Kreis[2]) mit 1, 2 und 5 Tropfen Öl. Gleiche Volumina Öl, frisch bereitete 0,1%ige ätherische Phloroglucinlösung und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 werden durch Schütteln gemischt. Bei Aprikosen- und Pfirsichkernöl tritt deutliche kirschrote Färbung schon mit 1 oder 2 Tropfen ein.

2. Reaktion nach J. Bellier[3]) mit 1, 2 und 5 Tropfen Öl. Gleiche Volumina Öl, gesättigte Resorcinlösung in Benzol und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 werden durch Schütteln gemischt. Bei Aprikosen- und Pfirsichkernöl tritt deutlich purpurviolette Färbung schon mit 1—2 Tropfen ein.

3. Reaktion nach J. D. Bieber[4]) mit 10 und 20 Tropfen Öl. 5 Volumina Öl werden mit 1 Volumen eines frisch bereiteten, abgekühlten Gemisches gleicher Teile konz. Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser durch Schütteln gemischt. Aprikosenkernöl gibt sofort eine pfirsichblutrote Färbung. Bei Pfirsichkernöl verläuft die Reaktion etwas weniger intensiv.

4. Reaktion des Deutschen Arzneibuches[5]) mit 10—20 Tropfen Öl. 1 Volumen rauchende Salpetersäure, 1 Volumen Wasser und 2 Volumina Öl werden kräftig durchgeschüttelt. Rötlichbraune Färbung tritt bei Aprikosen- und Pfirsichkernöl ein.

P. Buttenberg[6]) weist darauf hin, daß bei der Ausführung der Reaktionen auf die Intensität der eintretenden Färbung zu achten sei

[1]) Ztschrft. f. Unters. der Lebensm. **52**, 153 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 373 (1928).

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 237 (1905).

[3]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 238 (1905).

[4]) Vergl. diese Ztschrft. **17**, 264 (1878).

[5]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 373 (1928).

[6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 84 (1927).

und nicht mit zu großen Mengen Öl gearbeitet werden dürfe, da Mandelöl beispielsweise bei der Reaktion nach H. Kreis, wie zuweilen auch bei der Reaktion nach J. Bellier unter Anwendung von 5 oder sogar 10 Tropfen eine leichte Färbung hervorrufen und dadurch Aprikosenkernöl vortäuschen kann. Er empfiehlt deshalb, die Reaktionen nach Kreis und Bellier nur mit 1—2 Tropfen Öl in kleinen Serumröhrchen durchzuführen, um Trugschlüsse zu vermeiden.

Im Gegensatz dazu fanden J. Pritzker und R. Jungkunz[1]) keinen Vorteil gegenüber der üblichen Ausführung in weiten Schüttelcylindern mit 5 *ccm* Öl und den entsprechenden Reagenzienmengen. Sie ziehen bei genügender Menge Substanz die übliche Ausführung derjenigen von Buttenberg sogar vor. Die von Buttenberg beobachteten positiven Reaktionen nach Bellier und Kreis bei Mandelölen führen sie auf das Alter des Öls und nicht auf die zur Reaktion angewendete Substanzmenge zurück. Aus ihren Versuchen ergab sich nämlich, daß die verschiedenen Mandelsorten Öle ergeben, die Reaktionen nach Bellier und Kreis von ganz verschiedener Stärke aufweisen, und daß mit zunehmendem Alter der Öle die Intensität der Reaktionen stark abnimmt. So ergaben bereits nach sieben Wochen einzelne Mandelöle mit anfänglich stark positiven Reaktionen keine Färbung mehr und nach einem halben Jahr war in keinem der untersuchten Fälle eine positive Reaktion zu beobachten.

Die bei der Reaktion nach Kreis bei Mandelöl unter Umständen auftretenden positiven Reaktionen können nach Pritzker und Jungkunz einen Aprikosenkernölzusatz von 10—15% vortäuschen. Trotzdem erachten sie die Reaktion nach Kreis zur Unterscheidung von Mandelöl und Aprikosenkernöl für sehr gut brauchbar. Dort, wo die Reaktion nach Kreis negativ ausfällt, nehmen sie an, daß ein reines Mandelöl vorliege. In Fällen mit mehr oder weniger positiver Reaktion schlagen sie vor, sich Mandeln aus den betreffenden Betrieben zu beschaffen und mit dem daraus erhaltenen Öl Vergleichsreaktionen anzustellen. Falls dies unmöglich sei, wird empfohlen, zum Vergleich die Reaktion mit Mischtypen von 10—15% Aprikosenkernöl enthaltendem Mandelöl auszuführen. Sind die Färbungen stärker als beim Typ mit 15% Aprikosenkernöl, schwächer aber als beim Typ mit 20%, so wird das Öl als verdächtig und bei intensiverer Reaktion als beim Typ mit 20% als verfälscht angesehen.

G. Kogan[2]) empfiehlt neben den Reaktionen nach J. D. Bieber und nach dem Deutschen Arzneibuch ebenfalls die Reaktion nach Kreis, während nach A. Heiduschka und C. Wiesemann[3]) die in der Literatur

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **57**, 85 (1929); vergl. diese Ztschrft. **78**, 476 (1929).

[2]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse u. Harze **36**, 62 (1929); durch Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 326 (1932).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **124**, 240 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 3841 (1930).

zur Unterscheidung von Mandelöl und Aprikosenkernöl angegebenen Farbenreaktionen unter Umständen ganz versagen können.

Schon diese wenigen Gegenüberstellungen zeigen, wie wenig zuverlässig die angegebenen Reinheitsprüfungen des Mandelöls sind.

Versuche.

Nachdem A. Heiduschka und C. Wiesemann auf Grund eingehender Untersuchungen erneut zeigen konnten, daß in den Konstanten sich das Aprikosenkernöl vom Mandelöl kaum unterscheidet, wurde die Hoffnung, eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung beider Öle aufzufinden, nicht erfüllt. Wir unterzogen daher die Farbenreaktionen einer erneuten Überprüfung.

An Untersuchungsmaterial standen uns zwei Mandelöle aus dem freien Handel, wovon das eine als Pharmacopöeware bezeichnet war, ein uns in freundlicher Weise von Herrn Dr. J. Pritzker, Basel, überlassenes authentisches Aprikosenkernöl, sowie von uns selbst hergestellte Öle aus Mandelkernen, Kernen persischer Aprikosen und gewöhnlicher Aprikosen und Kernen aus Pfirsichen zur Verfügung. Mit diesen Ölen stellten wir im Interesse der Materialersparnis mit wenigen Tropfen die Reaktionen nach Bellier, Kreis, Bieber, nach dem Deutschen Arzneibuch und die Salpetersäurereaktion an. Diese wird nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch[1]) durch Schütteln gleicher Teile Öl und Salpetersäure (D 1,4) während einer Minute und Beobachten der Farbveränderung nach 15 Minuten durchgeführt. Die einzelnen Reaktionen zeigten folgende Empfindlichkeit:

Bellier:	erst	40%	Aprikosenkernöl	nachweisbar
Kreis:	„	20%	„	„
Bieber:	„	20%	„	„
D.A.B.:	„	50%	„	„
Salpetersäure:	„	30%	„	„

Bei allen untersuchten Mandelölen erhielten wir schwache Reaktionen nach Kreis, und die Reaktion nach Bellier war nicht nur bei den verschiedenen Aprikosenkernölen, sondern auch bei allen Mandelölen mehr oder weniger stark positiv.

Die festgestellten Empfindlichkeiten sind ungenügend. Wir trachteten daher danach, die Empfindlichkeit der Reaktionen zu steigern und ließen uns dabei leiten von der Tatsache, daß bei sämtlichen Reagenzien Salpetersäure angewendet wird und die Farbe bei allen Reaktionen mehr oder weniger sich im Spektralbereich des Rots befindet. Danach scheint die Salpetersäure die für die Färbung wesentliche Komponente zu sein. Da mit Salpetersäure (D 1,4) sich erst etwa 30% Aprikosenkernöl in Mandelöl nachweisen ließen, versetzten wir Aprikosenkernöl mit

[1]) 3. Aufl., S. 43 (1917).

rauchender Salpetersäure und erhielten eine stürmische Reaktion unter Entwicklung nitroser Dämpfe und rapider Temperaturerhöhung. Das Endprodukt zeigte eine hellbraungelbe Farbe. Das charakteristisch gefärbte Produkt mußte offenbar durch die zu hohe Temperatur zerstört worden sein. Wird zur Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs die rauchende Salpetersäure mit Wasser versetzt, so ist die Empfindlichkeit, wie unsere Versuche zeigten, ungenügend. Wir verdünnten deshalb nicht die rauchende Salpetersäure, sondern das Öl und fanden, daß sich hierzu gechlorte Kohlenwasserstoffe eignen, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen. Sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohol, Aceton, Äther waren nicht brauchbar, da sie selbst mit der rauchenden Salpetersäure heftig reagieren. Benzol und Benzin waren ebenfalls nicht anwendbar, da die darin vorkommenden Verunreinigungen selbst in Spuren mit rauchender Salpetersäure rotgefärbte Verbindungen liefern können.

Bei folgender Arbeitsweise war es uns schließlich möglich, noch mindestens 5% Aprikosenkernöl in Mandelöl nachzuweisen:

In einem nicht zu engen Reagensglas (Durchmesser etwa 15 *mm*) gibt man 4 Tropfen Öl zu 4 Tropfen Chloroform und schüttelt durch. Hierauf setzt man in Zeitabständen von etwa 10 Sekunden 2 Tropfen rauchende Salpetersäure der Reagensglaswand entlang zu. Nach jedem Tropfen wird umgeschüttelt. Aprikosenkernöl färbt sich sofort tief blutrot, die Farbe schlägt aber mit der Zeit in Braunrot um. Mandelöl gibt ein Braun. Pfirsichkernöl färbt sich ebenfalls rot.

Über die Farbabstufungen bei verschiedenem Aprikosenkernölgehalt gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle.

% Aprikosenkernöl in Mandelöl	Frisch bereitetes Gemisch Farbumschlag in	Mehrere Wochen altes Gemisch Farbumschlag in	Farbe
5	5′	15′	Leuchtendes Rot
10	2′	5′	Leuchtendes Dunkelrot
20	$^1/_2$′	1′	Tiefes Dunkelrot
30	10″	$^1/_2$′	Tiefes Dunkelrot
40	10″	20″	Tiefes Dunkelrot
50	10″	10″	Blutrot, nach 1′ Braunrot
Gewöhnliches Aprikosenkernöl Farbumschlag in 10″			Blutrot, nach einigen Sekunden Braunrot
Persisches Aprikosenkernöl Farbumschlag in 1′			Leuchtendes Rot
Mandelöl Farbumschlag in 2′			Helles Rotbraun

Die Tabelle zeigt, daß, wenn in 15 Minuten nach Zusatz der Salpetersäure eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches auftritt, ein Zusatz von Aprikosenkernöl zu Mandelöl von mindestens 5% anzunehmen ist.

Bei der Ausführung der Reaktion sind die angegebenen Bedingungen möglichst genau nach Vorschrift einzuhalten; besonders darf der Zusatz der Salpetersäure nicht zu rasch erfolgen, da die Reaktion sonst stürmisch verläuft und durch die dabei eintretende Temperaturerhöhung die rote Farbe zerstört werden kann. Die Tropfen beim Chloroform, beim Öl und bei der Säure sollen möglichst gleich groß sein.

Pfirsichkernöl gibt, wie erwähnt, die Reaktion ebenfalls. Dieses Öl kommt aber als Verfälschungsmittel für Mandelöl kaum in Frage. Die Ausbeute aus Pfirsichkernen ist nach unseren Versuchen so gering, daß ein Zusatz von Pfirsichkernöl zu Mandelöl kaum wirtschaftlich sein kann. Auch war es uns weder möglich, Pfirsichkerne noch Pfirsichkernöl im Handel zu finden. Im Deutschen Arzneibuch ist Pfirsichkernöl unter dem Namen Oleum Persicarum aufgenommen, obwohl es auch in den Erzeugungsländern Rußland, Syrien, Kleinasien usw. nach G. Kogan[1]) kein Pfirsichkernöl gibt. Wir nahmen daher von weiteren Versuchen zum Nachweis von Pfirsichkernöl in Mandelöl Abstand.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Reaktionen nach Bellier, Kreis, Bieber, nach dem D.A.B. und die Salpetersäurereaktion auf ihre Empfindlichkeit beim Nachweis von Aprikosenkernöl in Mandelöl geprüft.

2. Es wurde eine Reaktion beschrieben, die einen Nachweis von mindestens 5% Aprikosenkernöl in Mandelöl gestattet.

Tüpfelmethode zur annähernden quantitativen Bestimmung des Platins.

Von

N. A. Tananaeff und G. T. Michaltschischin[2]).

Kiew, Chemisch-Technologisches Institut, Laboratorium für analytische Chemie.

[Eingegangen am 30. Mai 1933.]

Nach N. A. Tananaeff und K. A. Dolgow[3]) bildet sich ein intensiv orangefarbener Flecken, wenn man eine Spur einer Lösung von Platinchlorid auf ein mit Zinnchlorürlösung angefeuchtetes Stück Papier bringt. Fixiert man aber das Platin von vornherein als Thalliumplatinchlorid,

[1]) a. a. O.

[2]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

[3]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **61**, 8 (1929).

so lassen sich noch 0.000025 *mg* Platin in einem Tropfen von 0,002 *ccm* nachweisen.

Diese intensive Färbung des Platins mit Zinnchlorür läßt sich, bei Verwendung einer Standardlösung, durch Vergleich der Färbungen zu einer annähernd quantitativen Bestimmung benutzen, sodaß man auf diese Weise eine colorimetrische Bestimmung durch Tüpfeln durchführen kann.

Die dazu nötige Apparatur besteht aus folgendem: Einigen Uhrgläsern, zwei dünnen Glasröhren mit ausgezogenen Enden und zwei Capillarpipetten, die in 0.002 *ccm* eingeteilt sind. Die letzteren justiert man in der Art, daß man aus einer Capillarpipette zu 0,1 *ccm*, die in $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ *ccm* eingeteilt ist, einen Tropfen destilliertes Wasser zu 0,002 *ccm* auf ein Stück Filtrierpapier bringt, welcher, wenn man das Papier gegen das Licht hält, als ein runder Flecken von einem bestimmten Durchmesser zu erkennen ist. Nun bringt man mit einer Feile an der zu justierenden Capillare einen Querstrich an, saugt bis zu demselben Wasser ein, drückt das ausgezogene Ende auf dasselbe Stück Filtrierpapier und läßt nun so viel Wasser abfließen, daß sich ein Flecken von dem gleichen Durchmesser wie der erste, bildet. Man bezeichnet dann mit einer Feile das neue Volumen der Wassersäule. (Ebenso kann man auch ein Volumen von 0,01 *ccm* auf diese Weise markieren und dasselbe dann in zehn gleiche Teile einteilen.) Hat man sich auf die eine oder andere Weise zwei Capillaren zu 0,002 *ccm* hergestellt, so ist nur zu beachten, daß beide einheitlich und in gleicher Weise justiert sein müssen.

Die zur Bestimmung notwendige Standardlösung muß so hergestellt werden, daß dieselbe bei Verdünnungen auf das 2-, 3-, 4- und Mehrfache mit Zinnchlorürlösung solche Färbungen gibt, die sich scharf voneinander unterscheiden.

Zu den Versuchen wurde zur Herstellung einer solchen Lösung von uns eine etwa 1%ige Platinlösung benutzt, d. h. es wurden 0,1232 *g* metallisches Platin abgewogen und in Königswasser gelöst. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne eingedampft, dann mit starker Salzsäure behandelt und wieder zur Trockne eingedampft; darauf wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung in ein Meßkölbchen von 10 *ccm* gebracht und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Eine so hergestellte Lösung ist etwa 1%ig und gibt, nach der Fixierung als Thalliumplatinchlorid mit Zinnchlorür einen stark orangefarbigen Flecken.

Bei Verdünnung dieser Lösung auf das 2-, 3- und 4fache erschienen aber nur schwache Farbenunterschiede, während bei 10-, 20- und 50facher Verdünnung schon ein Unterschied in der Größe der Flecken zu bemerken war; jedoch erschienen die Unterschiede in der Farbintensität noch gering. Bei Verdünnungen auf das 100- und 200fache war der Unterschied in der Farbintensität gut zu erkennen. Wurde die Lösung auf das

1000fache verdünnt, so gab dieselbe eine kaum noch wahrnehmbare Färbung. Damit war die Empfindlichkeitsgrenze erreicht.

Auf diese Weise ermittelt man die höchste und niedrigste Grenze der Konzentration und kann sich eine ganze Skala der verschiedenen Färbungen herstellen. Der mittlere Teil der Skala wird meistens der optimalen Konzentration entsprechen, welche man zur Herstellung der Standardlösung erreichen soll.

Aus den Versuchen ließ sich ersehen, daß die Bereitung der Standardlösung am besten durch eine 100fache Verdünnung der hergestellten Platinlösung geschieht, d. h. man muß dieselbe auf 0,01% bringen. Bei den ausgeführten Versuchen enthielt die Standardlösung 0,0001232 *g* Platin im *ccm*.

Die Ausführung der Bestimmung ist folgende: Auf einen Streifen Filtrierpapier von 2 *cm* Breite bringt man einen Tropfen einer gesättigten Lösung von Thalliumnitrat und gibt auf denselben aus einer Capillare, indem man die Spitze derselben auf das Papier aufsetzt, 0,002 *ccm* der Standardlösung, worauf man nochmals Thalliumnitratlösung hinzufügt, deren Überschuß man mit Ammoniak abspült. Dann bringt man auf die Mitte des Fleckens etwas Zinnchlorürlösung (dieselbe muß stark sauer sein), wobei sich ein orangefarbiger Fleck bildet.

Darauf führt man die Reaktion ebenso mit der zu prüfenden Lösung aus. Stimmen die Färbungen beider Reaktionen überein, so ist der Platingehalt gleich dem der Standardlösung; ist die zu untersuchende Lösung stärker als die Standardlösung, so gibt man mit der Capillare einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf ein Uhrglas und fügt mit der entsprechenden Capillare einen Tropfen Wasser hinzu, d. h. man verdünnt die Lösung aufs 2fache. Sollte die Färbung der Reaktion mit der verdünnten Lösung immer noch dunkler ausfallen als mit der Standardlösung, so verdünnt man die erstere auf das 3-, 4- usw. fache solange, bis die Färbungen beider Lösungen mit einander übereinstimmen.

Ist die zu untersuchende Lösung dagegen schwächer als die Standardlösung, so verdünnt man die letztere in entsprechender Weise.

Die Reaktion wird am besten auf dem Filtrierpapier Nr. 595 von Schleicher und Schüll ausgeführt. Um die erhaltenen Flecken zu vergleichen, betrachtet man sie am Licht, doch kann der Vergleich nur bei Tageslicht vorgenommen werden, da bei künstlicher (elektrischer) Beleuchtung kein Vergleich möglich ist.

Die Berechnung geschieht folgendermaßen: Ist die zu untersuchende Lösung stärker als die Standardlösung, so hat man nur die zur Farbgleichheit benötigte Verdünnung mit dem Gehalt der Standardlösung zu multiplizieren (im gegebenen Fall also mit 0,0001232 *g* im *ccm*). Ist dagegen die zu untersuchende Lösung schwächer als die Standardlösung, so hat man die letztere durch die angewendete Verdünnung

derselben zu dividieren. Tritt der Fall ein, daß die Färbung der zu untersuchenden Lösung zwischen der der reinen und der aufs Doppelte verdünnten Standardlösung liegt, so addiert man die Menge Platin der Standardlösung zu der der verdünnten Standardlösung und dividiert die Zahl durch 2, wodurch man den annähernden Wert erhält.

Der relative Fehler dieser Bestimmungsmethode erreicht im Mittel 2—12%. Die Dauer der Bestimmung beträgt, wenn alle Lösungen vorhanden sind, 15—20 Minuten.

Eine Anzahl Kationen, die mit dem Platin zusammen vorkommen, wie Nickel, Kupfer, Eisen, Kobalt, Metalle der Platingruppe u. a. können zusammen mit dem Platin, bei Behandlung der Probe mit Königswasser, so z. B. aus Erzen, ebenfalls gelöst werden und dadurch in die zu untersuchende Lösung übergehen, doch geben nicht alle mit den Reagenzien auf Platin Niederschläge.

Gold und Palladium geben dunkelbraune Flecken durch Bildung eines Gold-Palladium-Komplexsalzes mit Thallium, welches sich leicht in starkem Ammoniak löst. Die übrigen Metalle der Platingruppe, die bis zu 10% den Versuchsproben zugesetzt wurden, gaben keine Flecken.

Eine Mischung der Kationen, die im gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse in Betracht gezogen werden und zu 20% den zu untersuchenden Lösungen zugesetzt wurden, übten keinen Einfluß auf die Resultate der Bestimmung aus. Es wurden mehrere Versuche zur quantitativen Bestimmung in Gegenwart aller Kationen ausgeführt, wobei die Versuchslösungen so hergestellt wurden, daß je 0,01 *ccm* der Platinlösung, die 0,0001232 *g* Platin im *ccm* enthielt, mit verschiedenen Mengen einer Lösung, die alle anderen Kationen enthielt, versetzt wurde. In diesen Lösungen wurde dann das Platin nach obiger Methode quantitativ bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte wieder.

Nr.	Platin genommen	Platin gefunden	Platin gefunden %	Fehler %
1	0,0000948	0,0000938	98,1	— 1,9
2	0,0000880	0,0000820	93,2	— 6,8
3	0,0000770	0,0000820	106,5	+ 6,5
4	0,0000648	0,0000704	108,6	+ 8,6
5	0,0000560	0,0000547	97,6	— 2,4
6	0,0000600	0,0000573	95,5	— 4,5
7	0,0000962	0,0000924	96,0	— 4,0
8	0,0001120	0,0000985	87,9	— 12,1

Schlußfolgerung.

1. Man kann Platin annähernd quantitativ im Beisein aller Kationen nach der Tüpfelmethode bestimmen.

2. Die Genauigkeit der Methode schwankt zwischen 2 und 12%.

3. Die Bestimmung kann, wenn alle notwendigen Lösungen fertig sind, in 15—20 Minuten ausgeführt werden.

Nachweis der Erdalkalimetalle.

4. Mitteilung über qualitative Analyse mit kleinen Mengen[1]).

Von

A. J. Scheinkmann und **A. B. Politzschuck.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie des Pharmazeutischen Instituts W. J. Lenin, Winnitza.

[Eingegangen am 1. Juli 1933.]

Die in der zweiten Mitteilung[2]) über qualitative Analyse mit kleinen Mengen angegebene Anwendung von Ammoniumacetat als Lösungsmittel hat auch bei dem Nachweis der alkalischen Erden zu einer Vereinfachung des Verfahrens geführt.

Die ausgewaschenen Carbonate von Barium, Strontium und Calcium lösen sich nämlich bei leichtem Erwärmen mit 3—5 *ccm* Ammonacetatlösung, ohne daß sich Kohlendioxyd entwickelt, offenbar unter Bildung eines Doppelsalzes. Man filtriert und benutzt die Lösung zu nachstehenden Reaktionen. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Carbonate direkt im Filtrat der Ammonsulfidfällung mit Ammoncarbonat gefällt wurden, oder ob man zuerst die Oxalate gefällt und diese dann durch 3—5 Minuten langes Kochen mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung in Carbonate umgewandelt hat.

Ca.

Versetzt man 10 Tropfen der Ammonacetatlösung mit 3—5 Tropfen Ammoniak und Ammonchlorid, erhitzt zum Sieden und fügt 10 Tropfen gesättigte $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zu, so entsteht bei Gegenwart von Calcium ein weißer, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag von $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$.

Der Nachweis gelingt auch bei Gegenwart von Barium und Strontium.

---

[1]) Erste Mitteilung: diese Ztschrft. **83**, 176 (1931); zweite Mitteilung: diese Ztschrft. **85**, 344 (1931); dritte Mitteilung: diese Ztschrft. **91**, 415 (1933).

[2]) Diese Ztschrft. **85**, 344 (1931).

Ba.

Zu 10 Tropfen der Ammonacetatlösung setzt man 10—15 Tropfen einer Natriumsulfatlösung. Eine weiße Trübung oder ein Niederschlag beweist die Anwesenheit von Barium. Strontium und Calcium werden nicht gefällt.

Sr.

Man filtriert einen etwaigen Bariumniederschlag ab und kocht das Filtrat. Entsteht ein Niederschlag, so ist Strontium zugegen. Calcium wird nicht gefällt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. A. Schleicher. H. Brückner.

Literatur. Bernhard Bavink, Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. Fünfte neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1933. Preis geb. RM. 17.—.

Wenn wir an dieser Stelle ausdrücklich auf die Neuauflage des vorgenannten Buches hinweisen, so geschieht das deshalb, weil es, trotz des raschen Erscheinens neuer Auflagen, gerade in dem Kreis der Chemiker anscheinend noch weniger verbreitet ist, als man es wünschen sollte. Der Verfasser gibt, gestützt auf eine ungewöhnlich ausgebreitete Kenntnis der einschlägigen Arbeiten, einen Überblick über die moderne Physik und Biologie, wie man ihn in dieser Klarheit und Konzentration sonst kaum findet. Sicherlich wird der Spezialist auf den einzelnen Gebieten dies oder jenes anders oder eingehender behandelt zu sehen wünschen. Beim Überblick über das Ganze muß man aber doch wiederum feststellen, daß alles sorgsam abgewogen und überall das Wichtige in den Vordergrund gestellt ist. Neben der Behandlung dieser beiden Hauptgebiete tritt der Bericht über den gegenwärtigen Stand der chemischen Forschung etwas in den Hintergrund. Auch die Kapitel über die moderne Astronomie sind verhältnismäßig kurz, trotzdem wird aber jeder Leser ein anschauliches und eindrucksvolles Bild vom heutigen Standpunkt der gesamten Naturwissenschaft erhalten und darüber hinaus auch den weltanschaulichen Betrachtungen des Verfassers gerne folgen, die in höchst anregender und klärender Art zeigen, wie einschneidend die heutige Physik und Biologie unser ganzes Weltbild verändert haben.

F. Körber und E. Schiebold, Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geb. RM. 34.—.

Der zweite Band der Ergebnisse der technischen Röntgenkunde ist insofern auch über den Kreis der an der Forschung selbst beteiligten

Physiker hinaus von Interesse, als er zahlreiche Anregungen dafür enthält, wie nun die röntgenographische Untersuchung der Technik nutzbar gemacht werden kann. Die Aufklärung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten und Krystallen, der im vorliegenden Band Arbeiten von P. Debye und H. Menke, von K. Herrmann, H. Mark, E. Schiebold, F. Regler, J. Hengstenberg und von V. M. Goldschmidt, sowie von G. v. Hevesy gewidmet sind, nimmt naturgemäß den Hauptraum des Buches ein. Man sieht mit Bewunderung, wie weitgehend es gelungen ist, durch Ausarbeitung neuer Methoden immer tieferen Einblick in den Aufbau der Materie zu bekommen. Daß über diese mehr wissenschaftlichen Fragen hinaus auch praktische Aufgaben gelöst werden können, zeigen Aufsätze wie der von J. J. Trillat über Untersuchungen an Fetten, Ölen und Schmiermitteln, von C. Gottfried über neuere Ergebnisse auf anorganischem Gebiet und besonders auch diejenigen von J. D. Bernal über Ergebnisse der modernen Metallforschung und von F. Wever über Systematik der Eisenlegierungen. Im großen und ganzen sind die Darstellungen so gehalten, daß auch der mit den Untersuchungsmethoden im einzelnen nicht vertraute Leser ein klares Bild von den Arbeitsverfahren und ihrer Leistungsfähigkeit erhält.

G. v. Hevesy und E. Alexander, Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis kart. RM. 4.80.

Eine systematische Einführung in das Arbeiten mit röntgenspektroskopischen Methoden erscheint gerade im Hinblick auf die soeben erwähnten Arbeiten durchaus notwendig. Es ist den Verfassern des hier zu besprechenden kleinen Heftes gelungen, auf nur 80 Seiten einen guten Überblick über die praktischen Grundlagen und die apparativen Hilfsmittel der Röntgenspektroskopie zu geben, sowie weiter auch Angaben über die Art der qualitativen und quantitativen Methoden zu bringen. Die Darstellung wird durch ausführliche Tabellen über die in Betracht kommenden Linien ergänzt.

Handwörterbuch der Naturwissenschaften[1]). Zweite Auflage, dritter Band. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1933. Preis geb. RM. 67.—.

Der dritte Band des Handwörterbuchs der Naturwissenschaften umfaßt die Artikel „Echinoderida“ bis „Fette“. Er enthält in der bei früheren Bänden besprochenen und gerühmten knappen und klaren Darstellung, die durch fast 1000 Abbildungen unterstützt wird, eine große Fülle von Angaben. Wir sehen von einer Einzelaufzählung der wichtigsten Artikel ab. Naturgemäß spielen die Stichworte in Verbindung mit „Elektrisch“ und „Entwicklung“ eine besonders große Rolle.

Robert Schwarz, Vom chemischen Denken. Verlag von H. Bechhold, Frankfurt a. M. 1933. Preis geh. RM. —.80.

Die bei der letzten Verfassungsfeier der Frankfurter Universität gehaltene Rede über das chemische Denken erscheint besonders geeignet,

[1]) Herausgegeben von R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns, K. Schaum.

auch der Chemie Fernstehende in die Eigenart unserer Wissenschaft und ihrer Arbeitsmethoden einzuführen. Auch dem Chemiker selbst bietet sich ein wohl abgewogener und durchaus moderner Überblick mit vielerlei Anregungen.

I. N. Longinescu, Essai sur la Chimie Comparée. Les corps simples. Verlag: Les Presses universitaires de France. Paris 1932. Preis Francs 25.—.

In ähnlicher, wenn auch wesentlich kürzerer Weise wie etwa in der bekannten anorganischen Chemie von F. Ephraim wird in der vorliegenden Monographie unter Beschränkung auf die Elemente selbst eine vergleichende Übersicht über die den einzelnen Gruppen des periodischen Systems angehörenden Elemente und ihre Eigenschaften gegeben. Ohne daß gerade wesentlich Neues geboten wird, hat es der Verfasser verstanden, eine recht lesbare und durch die Vergleiche auch anregende Zusammenstellung zu liefern, die allerdings im einzelnen leider mit manchen Irrtümern behaftet ist.

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 25.—.

Unter dem Obertitel „Die chemische Reaktion" geben H. Mark und M. Polanyi eine neue Reihe von Darstellungen über das Gesamtgebiet der physikalischen Chemie heraus, in der jeweils besonders wichtige und zur Zusammenfassung reife Einzelgebiete behandelt werden sollen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß für eine übersichtliche Darstellung des gegenwärtigen Standes der Photochemie ein wirkliches Bedürfnis besteht. Die beiden Verfasser haben das Gesamtgebiet auf rund 300 Seiten anschaulich und klar, unter stetem Hinweis auf die noch offenen Probleme, dargestellt. Es bleibt zu hoffen, daß die reiche Anregung, die das Buch bringt, sich in weiteren erfolgreichen Arbeiten auswirkt.

P. Debye, Magnetismus. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1933. Preis kart. RM. 6.—.

Die an dieser Stelle mehrfach erwähnten Leipziger Vorträge befaßten sich in diesem Jahr mit den Fragen des Magnetismus. Wie der Herausgeber selbst hervorhebt, handelt es sich um ein Gebiet, auf dem noch ungewöhnlich viele Probleme offen stehen und das daher zunächst noch weiterer eindringender Bearbeitung durch den Physiker bedarf. Für den Chemiker ist es von großem Interesse, an Hand der im allgemeinen ohne besondere Schwierigkeit verständlichen Vorträge zu sehen, wie auf dem Weg über das Verhalten im Magnetfeld vertiefte Einsichten in den Aufbau der Materie, namentlich der Metalle, gewonnen werden können.

Arthur March, Moderne Atomphysik. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1933. Preis brosch. RM. 6.—.

Bei der Schwierigkeit, sich in die modernen, auf der Wellenmechanik aufgebauten Vorstellungen über das Atom einzuarbeiten, ist jeder Versuch einer anschaulichen, die physikalischen Probleme in den Vordergrund stellenden Darstellung willkommen. Auch wenn das vorliegende Buch als eine allgemein verständliche Einführung bezeichnet wird, bietet es

sicherlich dem Chemiker noch Schwierigkeiten genug. Sie liegen aber in der Unanschaulichkeit der Dinge selbst. Ihre Überwindung wird dadurch belohnt, daß man tatsächlich zu einem gewissen Verständnis dessen geführt wird, worauf es bei den wellenmechanischen Aussagen über den Atomaufbau ankommt. Irgendwelche mathematischen Schwierigkeiten bietet das Buch nicht.

Fritz Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 10.—.

Die an dieser Stelle bereits früher besprochene Zusammenstellung der neueren optischen Meßverfahren[1]) hat in der vorliegenden Neuauflage ein in vieler Hinsicht anderes Gesicht erhalten. Bei nur unwesentlich vermehrtem Umfang ist, entsprechend dem Fortschritt der Spektroskopie, die Verteilung des Stoffes eine wesentlich andere geworden. Die Besprechung der Spektralanalyse nimmt jetzt mehr als die Hälfte des ganzen Buches ein und bietet eine gute kritische Übersicht über die zahlreichen, im letzten Jahrzehnt entstandenen Methoden. Die Kapitel über Refraktometrie und Interferometrie sind wesentlich gekürzt, dafür aber durch zahlreiche praktische Anwendungsbeispiele aus der Nahrungsmittelchemie und Biochemie ergänzt. Neu eingeschoben ist ein Abschnitt über Photometrie.

Bildwort Englisch, Technische Sprachhefte, 8. Chemical Engineering. V. D. I.-Verlag, Berlin 1933. Preis geb. RM. 1.50.

Der Verein Deutscher Ingenieure gibt seit längerer Zeit Sprachhefte heraus, die Abbildungen mit beigefügten englischen Bezeichnungen enthalten und denen weiter noch ein englischer Text und ein Wörterverzeichnis beigefügt sind. Das vorliegende Heft wird allen Chemikern, die sich englischer Fachausdrücke bedienen müssen, von erheblichem Nutzen sein können. L. Fresenius.

Quantitative Spektralanalyse[2]). Die Rolle der Emissionsspektralanalyse in der Metallindustrie, und zwar der des Eisens, bedarf einer besonderen Behandlung. Ihre Wichtigkeit drückt sich auch darin aus, daß nicht nur die Forscher, sondern auch die Fachausschüsse der Eisenhüttenleute und ihre Institute an der Anwendung spektrographischer Verfahren mitarbeiten. Die Beobachtung der grünen Manganlinien erfolgt schon lange in hüttenmännischen Betrieben, die systematische Anwendung im Laboratorium aber erst in den letzten Jahren. Als Forscher sind vor allen Dingen G. Scheibe, K. Kellermann und Mitarbeiter und F. Twyman zu nennen.

Von diesen berichten K. Kellermann und O. Schließmann[3]) über die quantitative spektrographische Analyse von Edelstählen. Es handelt sich um den Nachweis und die Bestimmung von Wolfram, Vanadin, Molybdän, Chrom

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 399 (1925/26). — [2]) Fortsetzung des Berichtes, vergl. diese Ztschrft. **91**, 270 (1933). — [3]) Metallbörse **17**, 1069, 1125 (1927).

und Kobalt, und zwar nach dem Verfahren der Vergleichsspektren und in Lösung. Da die Forscher auf diesem Gebiet bisher ihre Lösung nur nach Dezimalen abstuften, das Verfahren aber gerade für kleinste Konzentrationen besonders geeignet ist, lag der Gedanke nahe, in kleinere Stufen zu unterteilen. Dies ließ sich auch erreichen. Bemerkenswert ist, daß hier nicht das Gebiet der ultravioletten, sondern vielmehr das der sichtbaren Strahlung verwendet wird, da in jenem die Linienzahl vor allem des Eisens sehr groß ist und die oben genannten Metalle in diesem gleichwohl genügend Linien aufweisen. Ein Gitterspektrograph für Chemiker Nr. 15 von Zeiss diente zur Aufnahme der Spektren. Die Ergebnisse sind als minimale Konzentrationen für verschiedene Linien angegeben. So reichen vom Wolfram $\lambda\lambda$ 4681 und 4660 bis zu etwa 1%, 4302 bis zu 0,25%, 4295 bis zu 0,064%, 4103 bis zu 0,25%, 4075 bis zu 0,004% und 4009 bis zu 0,03%. Bei Gegenwart von Eisen erscheinen die Wolframlinien schwächer. Bei Vanadium gilt für $\lambda\lambda$ 5727 etwa 0,1%, 5699 etwa 0,1%, 5671 etwa 0,2%, 5628 etwa 0,1%, 4882 und zahlreiche benachbarte etwa 0,06%, 4594, 4587 und 4581 etwa 0,016%, 4461 etwa 0,01%, 4409 etwa 0,004%, 4379 etwa 0,004%. Bei Zinn gilt für $\lambda\lambda$ 4525 etwa 0,025% und 3801 etwa 0,006%; bei Kobalt gilt für $\lambda\lambda$ 5353 und 5343 etwa 0,4%, 5267 etwa 0,8%, 4531 etwa 0,2%, 4121 etwa 0,01% und 3995 etwa 0.006%; bei Molybdän gilt für $\lambda\lambda$ 5570, 5532 und 5507 etwa 0,05%, 5360 und 5241 etwa 0,2%, 4434, 4412 und 4378 etwa 0,1%, 4364 etwa 0,2%, 4289 und 4279 etwa 0,02%, 3903 etwa 0,01%, 3693 etwa 0,05%; bei Chrom gilt für $\lambda\lambda$ 5205 etwa 0,06%, 4290, 4275 und 4254 etwa 0,007%, 3919 etwa 0,1%.

Die Analyse zweier Edelstähle wird in Diagrammen wiedergegeben; es wird gezeigt, daß die wirklichen Gehalte innerhalb der spektrographisch gefundenen Stufen liegen.

Die Versuche zeigten einen bemerkenswerten adsorptiven Einfluß der Elektrodenkohle, der zu einer Täuschung führt, welche nach F. Löwe eine Konzentrationserhöhung um eine Zehnerpotenz betragen kann. Die Adsorption sollte zwar gerade das Gegenteil, nämlich eine Schwächung der Linienintensität bewirken, Kellermann glaubt aber die Diskrepanz durch die Annahme zu erklären, daß die verdampften Kohleteilchen Metall in höherer Konzentration in den Funken bringen. Es sind auch gerade diejenigen Linien verstärkt, welche zugleich starke Bogen, aber schwache Funkenlinien sind.

In einer weiteren Mitteilung beschreibt K. Kellermann[1]) nach einführenden Erklärungen über die spektrographische Analyse eine neue Elektrodenform für gelöste Metalle. Sie besteht in Kohlepastillen, welche aus reinstem Graphit oder auch feinem Kohlepulver, das mit der zu untersuchenden Lösung eingetrocknet worden ist, gepreßt werden. Als Gegenelektrode dient bei Untersuchung von Stählen ein Stäbchen aus Elektrolyteisen, sonst ein solches aus Gold. Man erhält

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, 205 (1929); Ber. Nr. 66 d. Chemikerauschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.

einen Funken von großer Gleichmäßigkeit und Ruhe, wie auch gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Die Pastillenelektrode tritt an Stelle der Metallelektrode bei inhomogenem Werkstoff und bei Erzen.

Für die Schnellanalyse von Legierungen im sichtbaren Gebiet haben G. Scheibe und G. Limmer[1]) ein neues Spektrallinienphotometer konstruiert, welches den direkten Vergleich der Intensität zweier Linien ermöglicht. Dies wird dadurch erreicht, daß man auf den einen Teil des Spektroskopspaltes das Licht des elektrischen Bogens fallen läßt, der zwischen den Legierungselektroden brennt, während auf den anderen Spaltteil mittels eines kleinen rechtwinkeligen Prismas das Licht eines Bogens zwischen zwei reinen Eisenelektroden[2]) fällt. Im Gesichtsfeld erscheinen die Eisenlinien in voller Ausdehnung, während die Linien der Legierungsbestandteile nur teilweise, etwa nur halb auftreten und sich somit als solche zu erkennen geben. Aus ihrer Lage zur Wellenlängenskala oder zu besonders charakteristischen Eisenlinien läßt sich auch ihre Natur ermitteln.

Auf diese Weise lassen sich Cr, Mn, Mo, V, Ni, Ti, Cu, Mg, Ba, Zn und Si in bestimmten Prozentsätzen sehr schnell nachweisen, wie aus der Zusammenstellung in einer Zahlentafel ersichtlich ist.

Zur quantitativen Ermittlung werden nun nicht wie bei Barrat[3]) die zugehörigen Linien der zu analysierenden Substanz und einer Standardsubstanz verwendet, sondern das Intensitätsverhältnis einer Linie der Grundsubstanz und einer solchen der Zusatzsubstanz gemäß dem Grundgedanken der Gerlachschen Methode.

In dem Spektrophotometer wird das Licht des Funkens oder Bogens in einem normalen festarmigen Spektroskop mit Prisma konstanter Ablenkung zerlegt, alsdann wird durch eine Wollastonplatte der Strahlengang in zwei senkrecht zu einander polarisierte Teile getrennt. Es entstehen zwei Spektren B_1 und B_2 übereinander, die durch ein Nicolsches Prisma mit der Okularlupe betrachtet werden können.

Durch Drehen des Nicols können die beiden Spektren wechselseitig und meßbar geschwächt werden. Durch Drehen der Wollastonplatte vermittels des Photometerkopfes werden zwei miteinander zu vergleichende Linien in gegenseitige Verlängerung gebracht und können alsdann auf gleiche Helligkeit geprüft werden. Voraussetzung ist dabei, daß sie nicht zuweit auseinanderliegen, was bei Eisenlinien leicht erfüllt ist, doch läßt sich z. B. die Bleilinie 5201 Å.E. mit der Cadmiumlinie 5086 Å.E. noch gut vergleichen. Weiterhin sind die Fe- und die Cr-, V-, Ni- und Mo-Linien im sichtbaren Gebiet weitgehend von den Entladungsbedingungen unabhängig, wie aus der Zusammenstellung in einer zweiten Zahlentafel hervorgeht.

Als Lichtquelle ist der Funke gegenüber dem Bogen zu bevorzugen, da in diesem die Elektroden leicht schmelzen und oxydieren. Die Messung erfolgt so, daß man aus den Drehungen der Wollastonplatte, bezw.

[1]) Mitt. a. d. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **2**, 35 (1932). — [2]) Chem. Fabrik. **6**, 97 (1933). — [3]) Ohne Literaturangabe.

der von einer Nullstellung abweichenden Stellung der Linien des Grundelementes in B_1 und eines Zusatzelementes in B_2 Beziehungen zwischen den Intensitätsverhältnissen der beiden Linien und dem Prozentgehalt gewinnt. — Bezüglich der hierzu nötigen mathematischen Ableitung muß auf das Original verwiesen werden. — Man erhält also Eichkurven für die Veränderung des Intensitätsverhältnisses mit dem Prozentgehalt. Einige solche werden mitgeteilt, so für V, Cr und Mn in Eisen und Cd in Blei.

Die einzelnen Meßpunkte zeigen Streuungen, die teils auf die Größe des Meßfehlers, teils aber auch auf die chemische Analyse zurückzuführen sind. Letztere mittelt bekanntlich über eine größere Substanzmenge, während die Verflüchtigung im Funken nur einzelne Stellen erfaßt. Man kann aber diese Divergenz durch Ansetzen des Funkens an mehreren Stellen der Probe in etwas ausgleichen, da wie auch sonst bei colorimetrischen Messungen wegen der Kürze der Zeit, welche die Einzelmessung beansprucht, kein Zeitverlust entsteht.

Aber auch der Bogen läßt sich verwenden, er ist in der Anschaffung billiger als der Funke, wird mit Gleichstrom von etwa 2 Amp. betrieben und gestattet die Verwendung von Bogenlampenkohle als negative Elektrode. Dies vermeidet eine zu starke Erhitzung der Probe und bewirkt ein ruhiges Brennen des Bogens. Die Relativempfindlichkeit derselben Linien ist aber im Bogen nicht die gleiche wie im Funken. So ist Cr 5206 gegen Fe 5227 im Bogen empfindlicher.

Der mittlere Meßfehler schwankt mit der Nicolstellung, beträgt in günstigen Photometerwinkelbereichen etwa 5%. Die ermittelten Prozentsätze hängen dann noch von der Relativempfindlichkeit der verwendeten Spektrallinie ab und sind je nachdem auf 5—10% genau, was für eine Schnellanalyse ausreicht. Die Prozentsätze liegen zumeist im Bereich von 0,2—4, aber auch bei fast 20%. Es lassen sich somit auch hochprozentige Legierungen, z. B. gewisse Spezialstähle vollkommen analysieren. Die Si-Linien, welche hier verwendbar sind, hängen in ihren Intensitäten stark von den Entladungsbedingungen ab, sodaß man hier keine Eichkurven anwenden kann, vielmehr auf Standardlegierungen angewiesen ist.

G. Scheibe[1]) berichtet über Versuche mit Hilfe des Kleinspektrographen, der durch Ansetzen einer Kamera an ein Handspektroskop entsteht und auch mit den Linien des sichtbaren Bereiches arbeitet. Es wurde die Bestimmbarkeit von Mn, Cr, V, Mo, W, Co, Ti und Si festgestellt. Chrom läßt sich nach dem Prinzip der homologen Linienpaare quantitativ ermitteln. Größere Empfindlichkeiten ergeben sich allerdings im ultravioletten Gebiet. Erläuternde Zahlentafeln sind aus dem Original zu ersehen.

Zur Ausmessung der Spektrogramme dient ein Meßprojektor, in dem ein Plattenhalter mit einer Genauigkeit von 0,01 *mm* mikrometrisch verschiebbar ist. Vorteilhaft ist die gleichzeitige Projektion einer Auf-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 579 (1931).

nahme des Grundelementes (Fe), dessen Linien man mit denen des Eisens der Probeaufnahme unmittelbar aneinander bringt.

Bei Si-Bestimmungen im Pfannenmaterial kann man den Intensitätsvergleich gewisser Si-II-Linien mit bestimmten Fe-Linien heranziehen. Man ändert durch Veränderung der Selbstinduktion die Intensität der Si-Linie bis zur Intensitätsgleichheit mit der Fe-Linie und hat an jener ein Maß, das an Standardproben empirisch geeicht wird. Das Verfahren beansprucht wenig Zeit und ist auch auf andere Metalle anwendbar.

Bezüglich der Ausführungen über die Photometrierung sei auf ein früheres Referat verwiesen[1]). Es wird ein thermoelektrisches Photometer beschrieben, welches beim langsamen Vorüberführen der Linien vor dem Spalt sofort die der durchgelassenen Lichtmenge entsprechenden Ausschläge liefert, sodaß die Messung nur einige Sekunden erfordert.

Für die genaue Si-Bestimmung ist das Gebiet der ultravioletten Strahlen besser als das der sichtbaren, da sich hier die Neigung der Schwärzungskurve stark ändert. Für die Si-Bestimmung werden die Daten des Fixierungspaares und einige homologe Linienpaare angegeben; sind Seigerungen vorhanden, so ist die Verwendung der Schwingelektrode ratsam[2]).

Zur Prüfung der Konstanz des Intensitätsverhältnisses nach der Stufenkeilmethode und derjenigen der Fixpunktspaare sind beim Eisen sehr viele Berechnungen durchzuführen, die durch ein graphisches Verfahren erleichtert werden. Es zeigt sich dabei, daß die Schwärzungskurve auf einer einzelnen Platte nicht für alle Teile derselben die gleiche ist und somit die Verfahren von H. Lundegårdh[3]) und P. Gmelin[4]) auf falscher Voraussetzung beruhen. Dieses graphische Verfahren gestattet es auch, diejenigen Linien der Grundsubstanz herauszusuchen, welche mit Linien des Zusatzes gleichmäßig auf Entladungsbedingungen oder Zusatz dritter Elemente reagieren. Im Grundgedanken ist es möglich, mit nur zwei beliebigen Prozentsätzen die Fixpunktsprozentsätze zu extrapolieren. Man braucht also keine Legierungen mit bestimmten Gehalten zur Eichung, kommt vielmehr mit 3—4 analysierten Proben aus. Da man die photographische Platte auch ohne vorheriges Wässern und Trocknen — durch Bildung einer künstlichen Küvette aus ihr und einer zweiten dünnen Glasplatte — photometrieren kann, zählt die Dauer der Untersuchung nach Minuten (13—20 Min. insges.)

Die spektralanalytische Bestimmung von Bor in Eisen erfordert eine besonders lichtstarke Apparatur, die zugleich auch eine hohe Dispersion besitzen muß. Außerdem müssen die Entladungsbedingungen besonders genau eingestellt werden. Bei einer Genauigkeit von 10% im Bereich von 0,6—0,008% tritt hier die spektralanalytische Untersuchung in erfolgreichen Wettbewerb mit der rein chemischen.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 453 (1931). — [2]) a. a. O. — [3]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, vergl. diese Ztschrft. **79**, 345 (1930). — [4]) Chem. Fabrik **3**, 469 (1930).

Auf die Verwendung des logarithmischen Sektors zur Photometrierung ist früher schon verwiesen worden[1]).

F. Twyman und A. A. Fitch[2]) benutzen zu ihren spektralanalytischen Untersuchungen von Stählen eine Apparatur mit der besonderen Vorrichtung, daß die Spektrallinien eine keilförmige Gestalt bekommen, aus deren Länge man auf die Intensität und somit auf dem Wege des Vergleichs mit Stählen bekannter Zusammensetzung auch auf die Menge des Zusatzstoffes schließen kann. Aus den Versuchen mit Bogen- wie auch mit Funkenspektren ergibt sich, daß man die Bestimmung von C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo und V mit 5% Genauigkeit, d. h. also bei 2% auf 0,1 und bei 0,02% auf 0,01% genau durchführen kann. Bei Si wird bis 0,8% eine Genauigkeit von 10%, bei Cr bis 4% eine solche von 5%, bei Ni bis 5% eine solche von 5% und bei Cu bis zu 1% eine solche von 5% erreicht. Für Mo und V ist sie noch nicht bestimmt.

Zusammen mit A. Harvey fand F. Twyman[3]), daß zwischen den Logarithmen der Prozentgehalte von Ni (bis zu 5%), Mn (bis zu 1%) und Cr (bis zu 1,5%) und dem Logarithmus der Intensität der Spektrallinien eine lineare Beziehung mit Schwankung von 10% besteht. Diese Zahl bedeutet zugleich auch die Genauigkeit der aus der linearen Funktion gezogenen Werte.

G. Haidhausen[4]) macht Angaben über die Ausführung spektralanalytischer Arbeiten der Eisen- und Maschinenindustrie mit einfachen Mitteln. Es werden ein einfacher Kleinspektrograph, Meßtisch und Eichkurve beschrieben. Die Durchführung der qualitativen Analyse erfolgt nach den primitivsten Gesichtspunkten. Für die Ausführung der quantitativen Untersuchung wird ein Funkenstativ beschrieben, das der in der Metallindustrie üblichen groben Behandlung der Apparate standhält. Die weiteren Ausführungen bringen Bekanntes.

Der Entwicklung und dem Stand der quantitativen Spektralanalyse ist ein Aufsatz von F. Waibel[5]), der spektralanalytischen Metalluntersuchung in der Praxis ein solcher von O. Findeisen[6]) gewidmet. Es sind Übersichtsreferate eines begrenzten Ausschnittes.

A. Schleicher.

Extraktionsapparate. Von den neu vorgeschlagenen Extraktionsapparaten sind die meisten unwesentliche Abänderungen bekannter Formen, einige sind auch mit solchen ganz identisch[7]). Jenaer Glasfritten hat J. Friedrichs[8]) zur Konstruktion von Apparaten[9]) mit Normalschliffverbindungen angewendet zur Extraktion großer Flüssigkeitsmengen. Dabei zeigte es sich, daß selbst für große Flüssigkeits-

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 453 (1931). — [2]) Journ. Iron Steel Inst. **122**, 289 (1930). — [3]) Iron Coal Trades Rev. **125**, 413 (1932). — [4]) Mitt. a. d. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **2**, 57 (1932). — [5]) Ztschrft. f. Metallkunde **25**, 6 und 12 (1933). — [6]) Ztschrft. f. Metallkunde **25**, 12 (1933). — [7]) Vergl. die früheren Bände dieser Ztschrft. — [8]) Chem. Ztg. **55**, 519 (1931). — [9]) D. R. G. M.; Hersteller: Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

mengen kleine Fritten genügen, wenn die Flüssigkeit kräftig gerührt wird und somit keine toten Räume entstehen. Eine weitere Beschleunigung der Extraktion war durch feinere Körnung der Fritte zu erwarten.

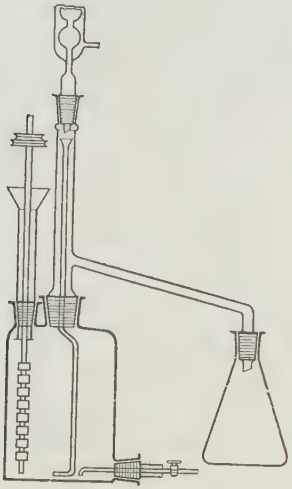


Abb. 19.

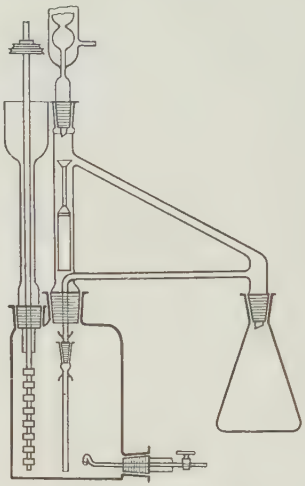


Abb. 20.

Diese Überlegungen führten zur Konstruktion der abgebildeten Extraktionsapparate (Abb. 19 und 20).

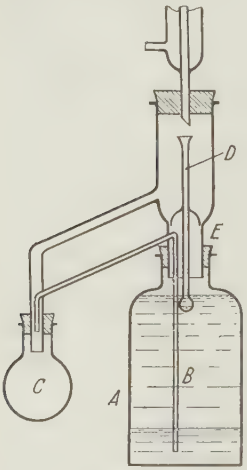


Abb. 21.

Kolben und Kühler sind mit Einheitsschliffen versehen, die eine Verbindung dieser Aufsätze mit Flaschen von 2,5 und 10 *l* Inhalt ermöglichen. Ein Ablaßhahn erleichtert ferner die Entnahme von Proben und die Entleerung des Apparates. Die erste Ausführungsform wird für leichte Extraktionsmittel, die zweite für schwere Extraktionsmittel verwendet. Einzelheiten sind aus den Zeichnungen ersichtlich. Bei Abb. 19 ist die Fritte am umgebogenen Teil des in die große Flasche bis zum Boden reichenden Rohres, bei Abb. 20 über der Erweiterung des mit Trichter versehenen Rohres im Aufsatz angebracht.

Einen Soxhletextraktionsapparat zur Aufarbeitung größerer zu extrahierender Mengen hat S. A. Lough[1]) ausgearbeitet und beschrieben.

Er unterscheidet sich von der üblichen Form nur dadurch, daß das Extraktionsrohr nicht direkt über, sondern seitlich von dem Siedekolben angebracht ist und so größer hergestellt werden kann.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 344 (1931).

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform nach H. Paget[1]) ist aus Abb. 21 (S. 202) ersichtlich.

Die Flasche A ist geschlossen, sodaß das Lösungsmittel darin über den Heber B nach dem Kölbchen C übergedrückt wird. Das in C enthaltene Lösungsmittel wird zum Sieden erhitzt, im Kühler kondensiert und tropft in das Rohr D, das am Boden mehrere Verteilöffnungen enthält, fällt darauf durch die zu extrahierende wäßrige Lösung, sammelt sich am Boden und wird selbsttätig nach C zurückgeführt.

Für die Durchführung von Fettextraktionen hat H. Barsch[2]) die Anwendung der Extraktionshülsenklammer empfohlen. Die mit der zu extrahierenden Substanz gefüllte Hülse wird mittels einer Extraktionshülsenklammer in einem möglichst weit- und langhalsigen Kolben durch Hineinstecken derselben in den Korkstopfen eingehängt. Die Klammer besteht aus einem Drahtstück, an dem zwei Drahtringe angebracht sind, die die Hülse eng umschließen. Die Extraktion selbst erfolgt wie üblich mit Äther, der aus dem Rückflußkühler in die Hülse hineintropft.

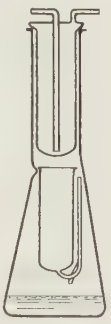


Abb. 22.

Ein neuer Perforierapparat für Chloroformextraktionen, z. B. bei Kaffeinbestimmungen, nach J. Großfeld[3]) besteht dem Prinzip nach aus einem Soxhletapparat, bei dem jedoch durch einen besonderen Verteiler das Extraktionsmittel zu einem Sprühregen fein verteilt wird. Die Herstellung des Apparates erfolgt durch die Fa. P. Altmann, Berlin NW, Luisenstraße.

Durch die Einführung eines Zweiwegehahns am Boden des Mittelkörpers hat E. Thielepape[4]) den Durchflußextraktionsapparat[5]) verbessert. Die verschiedenen Hahnstellungen ermöglichen folgende Arbeitsweisen:

1. Rückfluß des Kondensates zum Siedekolben (reine Extraktionsarbeit).

2. Probenahme während der Extraktion oder Abzapfung des wiedergewonnenen Lösungsmittels nach außen.

3. Ansammlung des wiedergewonnenen Lösungsmittels im Mittelkörper (Sperrung des Rückflusses zum Siedekolben und Sperrung der Abzapfung nach außen). Auf die gleiche Weise kann man weiterhin beim Arbeiten mit luftempfindlichen Stoffen bei einer etwaigen Unterbrechung der Extraktionsarbeit die Hülse und das Extraktionsgut während der Pause mit dem kondensierten Lösungsmittel bedeckt halten.

Extraktionsapparate für Kautschuk, Cellulose, Fette und ähnliche Materialien hat kürzlich W. H. Stevens[6]) beschrieben. Die Extraktion der Lösung findet, wie die obenstehende Abb. 22 zeigt, in Gegenwart des aufströmenden Dampfes statt, sodaß die erhöhte Temperatur die Extraktionsdauer verkürzt. H. Brückner.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 190 T (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 372 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 555 (1932). — [4]) Chem. Fabrik **4**, 293 (1931). — [5]) Hersteller: Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach i. Thür. — [6]) Analyst **56**, 528 (1931).

Korngrößenverteilung. Die schnellanalytische Methode der Phasentrennung mittels der Zentrifuge hat W. Kunitz[1]) besprochen. Diese beruht auf dem Unterschied der Dichte von zwei Phasen und hat ihr Anwendungsgebiet vornehmlich in der Mineralogie zur Trennung von vergesellschafteten Mineralien.

Das zu untersuchende Mineralgemisch wird fein gepulvert, in ein Zentrifugengefäß der in Abb. 23 wiedergegebenen Form in der Mitte eingefüllt, umgerührt und zentrifugiert. Die schwerere Phase sinkt durch die untere Pipettenöffnung auf den Boden des Zentrifugengefäßes, die leichtere Phase bleibt im oberen Innenteil des Gefäßes zurück und kann durch Aufsetzen des Korkens und Schließen des Hahnes quantitativ herausgenommen werden. Man erhält hierbei jedoch nur zwei Fraktionen, bei mehreren Phasen muß daher die weitere Zerlegung mit neuen Trennungsflüssigkeiten entsprechender Dichte wiederholt werden.

Abb. 23.

Die Einstellung dieser Lösungen auf bestimmte Dichte erfolgt am zweckmäßigsten aus einer Bürette unter Zugrundelegung einer zuvor festgelegten Eichkurve. Diese Methode erlaubt ferner eine recht genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester oder flüssiger nicht löslicher Phasen durch Titration.

Nach diesem Prinzip gelingt es ferner, durch allmählichen Zusatz eines Verdünnungsmittels mit Hilfe der Bürette aus einem Phasengemisch die einzelnen Phasen nicht nur zeitlich nacheinander, sondern auch örtlich übereinander geschichtet im Zentrifugenglas zu erhalten. Durch Verwendung graduierter Gläser läßt sich der prozentuale Anteil der einzelnen Phasen direkt bestimmen, durch Anwendung von Hahngefäßen kann diese Methode ferner zu einem quantitativen Trennungsverfahren ausgestaltet werden. Das Hahnküken ist hierbei nicht völlig durchbohrt, sondern besitzt nur eine Aussparung, die zur Aufnahme der schwereren Fraktion dient.

Der Anwendungsbereich derartiger Phasenbestimmungen mittels schwerer Lösungen ist ausschließlich an die Dichteunterschiede der Phasen geknüpft, wobei unter Anwendung der Zentrifuge noch recht geringe Dichteunterschiede für die Trennungen ausgenutzt werden können. So gelang es, Mischkrystalle, wie die Feldspate der Gesteine, in mehrere Fraktionen zu zerlegen, die den verschiedenen Mischungsverhältnissen entsprachen. Bei Anwendung eines staubfeinen Pulvers lassen sich mittels einer hochtourigen Zentrifuge selbst Krystallverwachsungen gut trennen.

Die Phasentrennung mittels der Zentrifuge bildet somit, vor allem im Verein mit einer nachfolgenden optischen Untersuchung, für den Analytiker eine wesentliche Ergänzung und Erleichterung der chemischen Analyse von Mineralgemischen.

Nach einer Besprechung der üblichen Methoden zur Bestimmung der Kornverteilung hat H. Lehmann[2]) einen neuen, nach dem Vor-

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 742 (1931). — [2]) Chem. Fabrik **5**, 149 (1932).

bild von A. H. M. Andreasen[1]) konstruierten Pipettierapparat zur Dispersoidanalyse ausgebildet, der infolge seiner Billigkeit und einfachen Handhabung besonders für die Betriebskontrolle und größere Untersuchungsreihen geeignet ist.

Dieser Apparat[2]) besteht, wie Abb. 24 zeigt, aus einem Glascylinder (1) mit etwa 75 *mm* Innendurchmesser (2) und einer Höhe von 410 *mm* und besitzt zwei Eichungen bei 1000 (3) und 1200 *ccm* (4). Der eingeschliffene Deckel (5) trägt eine Capillare aus V 2 A-Stahl (8) mit 1,5 *mm* Innendurchmesser, die an ihrem unteren Ende (9), etwa 135 *mm* unterhalb der Litermarke des Cylinders, mit 6 Bohrungen von je 1 *mm* Durchmesser versehen ist. Diese Capillare ist nach oben über einen Doppelwegehahn (7) mit einer 20 *ccm* fassenden Pipette (6) verbunden.

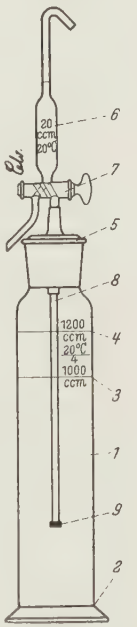


Abb. 24.

Zur Korngrößenbestimmung wird eine 1%ige Suspension verwendet, wobei das zu untersuchende Pulver zuvor zweckmäßig von Anteilen mit über 0,06 *mm* Größe durch Absieben befreit wird. Diese Suspension füllt man in 1 ein.

Die Arbeitsweise des Pipettierapparates ist durch das Stokessche Gesetz

$$d = 6\sqrt{\frac{\eta . H}{2 . g . t\ (D—1)}}$$

begründet, in dem d den Durchmesser der Teilchen in *cm*, H die Fallhöhe, t die Fallzeit, η die Zähigkeit (innere Reibung), g die Beschleunigung der Schwerkraft und D das spezifische Gewicht der dispersen Phase bedeuten. Die Zeit, die eine bestimmte Fraktion zum Durchfallen der Strecke vom Niveau bis unter die Kranzbohrungen braucht, ist nach der obigen Formel gegeben durch

$$t = \frac{18 . \eta . H}{g . (D—1) . d^2}.$$

Wenn man in dieser Zeit 20 *ccm* der Suspension in die Pipette saugt, so läßt sich aus dem Gewicht dieser Fraktion im Vergleich zum Gesamtgewicht des in der Suspension enthaltenen Materials der prozentuale Anteil dieser Fraktion errechnen. Die Dimensionen des Apparates sind so bemessen, daß in etwa 2—3 Stunden die Anteile der Korngrößen zwischen 0,06 *mm* und 0,01 *mm* bestimmt werden können.

Vorzüge besitzt die Pipettieranalyse insofern, als man nur geringe Flüssigkeitsmengen verwendet, mit destilliertem Wasser arbeiten, sowie bei koagulierenden Substanzen durch Zugabe von Peptisationsmitteln die Aufteilung begünstigen und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung beeinflussen kann.

---

[1]) Kolloid-Ztschrft. **49**, 253 (1929). — [2]) D. R. G. M. 1193304; Hersteller H. Keyl, Dresden-A. 1, Marienstraße 24.

Über ein Verfahren zum Auswaschen suspendierter Teilchen hat kürzlich C. A. Lindbergh[1]) berichtet, das auf folgendem Prinzip beruht.

Während des Zentrifugierens tritt die Auswaschflüssigkeit am äußeren und engen Ende eines konischen Behälters ein, während die verdrängte Flüssigkeit am inneren und weiteren Ende wieder austritt. Die Abmessungen des Zentrifugierglases sind ferner so gewählt, daß die Durchflußgeschwindigkeit im engen Teil zu rasch ist, um ein Absetzen der Flocken zu ermöglichen, während sie wiederum am erweiterten Ende zu langsam ist, um die Teilchen mit der abfließenden Flüssigkeit mitführen zu können. Die Teilchen verbleiben vielmehr in der Mitte des Behälters in Suspension.

Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden aus deren Viscosität haben kürzlich R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch[2]) veröffentlicht.

Die Versuche der Verfasser haben ergeben, daß die Reibungskonstante η sehr stark konzentrationsabhängig ist und fünf Zehnerpotenzen durchläuft. In verdünnten Lösungen konvergiert sie gegen die Reibungskonstante des reinen Lösungsmittels und mündet in den Gang der Reibungskonstante ideal verdünnter Lösungen ein.

Der Elastizitätsmodul γ ist nicht so stark konzentrationsabhängig, er ändert sich in dem gleichen Bereich nur etwa in dem Verhältnis 1 zu 20.

Die gelösten Teilchen dürfen demnach in einem weiten Konzentrationsbereich nicht als frei beweglich angesehen werden, daher sind weder die osmotischen, noch die auf die Viscosität gegründeten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung in ihnen anwendbar. Ferner darf zur Interpolation des Gebietes idealer Verdünnung nicht der Reibungskoeffizient dieser Lösungen und des Lösungsmittels verwendet werden; da die Konzentrationsabhängigkeit von γ ihre Richtung umkehrt, besteht die Möglichkeit, daß die η_0-c-Kurve einen Wendepunkt durchläuft und darauf gegen den Nullpunkt zwar geradlinig, aber unter einem anderen Winkel als dem interpolierten einmündet. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. W. M. Hartmann. D. Brzeziner.

Literatur. Ida und Walter Noddack, Das Rhenium. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1933. Preis brosch. RM. 7.80.

Die Entdeckungsgeschichte des Rheniums und die rasche Entwicklung der anfangs nur Milligramme liefernden Darstellungsmöglichkeiten zur technischen Herstellung bilden ein besonders interessantes

[1]) Science **75**, 415 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3469 (1932). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 2522 (1931).

Kapitel der neueren anorganischen Chemie. Es ist daher zu begrüßen, daß die Verfasser, denen das Hauptverdienst an der Entdeckung zufällt, eine Zusammenstellung dessen geben, was wir heute vom Rhenium in chemischer, technischer und analytischer Hinsicht wissen.

R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. Vierter Band, dritte Abteilung, zweiter Teil, A, Lieferung 2. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1933. Preis brosch. RM. 21.—.

Vorliegende Lieferung des Eisenbandes des Abegg-Auerbachschen Handbuches bringt eine sehr schöne Zusammenstellung der Passivitätserscheinungen und der Korrosionsvorgänge am Eisen. Weiter werden dann die Systeme „Fe-O, Fe-C-H, Fe-O-H und Fe-C-O" in der bei früheren Lieferungen[1]) schon wiederholt gerühmten klaren und übersichtlichen Art beschrieben.

Paul Pascal, Traité de chimie minérale. Band X. Verlag von Masson & Cie, Paris 1933. Preis Francs 200.—.

Der 10. Band des Pascalschen Handbuches behandelt die Elemente Nickel, Chrom und Kobalt. Angefügt ist eine nahezu 500 Seiten umfassende Übersicht über die Komplexchemie. Auch dieser Band hat alle Vorzüge der an dieser Stelle[2]) angezeigten früheren Bände.

E. Dittler, Gesteinsanalytisches Praktikum. Mit einem Anhang: Kontrolle und graphische Darstellung der Gesteinsanalysen von A. Köhler. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 4.—.

In dem vorliegenden kleinen Buch wird eine Zusammenstellung der wichtigsten und üblichsten Methoden zur Analyse der Silicatgesteine gegeben, so wie sie im mineralogischen Institut der Wiener Universität ausgeführt werden. Der Verfasser hat sich bemüht, überall die neuesten und besten Verfahren anzuführen, und seine Angaben offensichtlich vielfach auf eigene Versuche gestützt. L. Fresenius.

Persulfate. Die acidimetrische Bestimmung der Persulfate wird ermöglicht durch die Zersetzung, welche eine wäßrige Lösung des Persulfats beim Kochen erleidet. Unter Sauerstoffentbindung entstehen normales Sulfat und freie Schwefelsäure, die mit Lauge titriert wird. Aus dem Laugeverbrauch kann man unter Berücksichtigung der freien Säure, die im Persulfat fast immer vorhanden ist, den Gehalt an ursprünglich vorhandenem Persulfat berechnen.

Bei dieser Bestimmungsweise spielt aber die Kochbeständigkeit des Persulfats eine große Rolle, und es sind schon von verschiedenen Seiten Zusätze von Stoffen vorgeschlagen worden, welche die Zersetzung beschleunigen, bezw. vervollständigen sollen. A. Kurtenacker und H. Kubina[3]) verwenden hierzu Silbernitrat oder -sulfat als Katalysator.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 345 (1928); **83**, 205 (1931); **86**, 242 (1931); **90**, 45 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 288; **88**, 283; **90**, 45 (1932); **91**, 368 (1933); **93**, 203 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **83**, 14 (1931).

Nach J. H. van der Meulen[1]), der sich eingehend mit der acidimetrischen Persulfatbestimmung beschäftigte, sind nun Silbersalze in Gegenwart von Ammonsalzen oder zur Bestimmung von Ammonpersulfat nicht brauchbar, wie dies von Kurtenacker schon angegeben worden war. Beim Kochen einer Ammonpersulfatlösung mit oder ohne Silbersalz wird anscheinend ein Teil des Ammoniaks durch den Sauerstoff des Persulfats oxydiert und die Resultate können bis um 20% und mehr zu hoch ausfallen. Aus diesem Grund kann man nicht ohne weiteres aus dem so gefundenen Sauerstoffgehalt den Wirkungswert eines Ammonpersulfats berechnen.

In einer früheren Abhandlung hat van der Meulen[2]) schon darauf hingewiesen, daß die Zersetzung von Persulfat durch Zugabe von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd bedeutend gesteigert und in relativ kurzer Zeit vollständig wird. Wasserstoffsuperoxyd wirkt dabei nicht katalytisch, sondern äquivalent zersetzend auf Persulfat.

Fortgesetzte Versuche haben nun gezeigt, daß diese Wasserstoffsuperoxydmethode, die auch auf Ammonpersulfat anwendbar ist, weil dabei kein Ammoniak zerstört wird, sich sogar ausgezeichnet mit der Silbernitratmethode vereinigen läßt. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt nämlich das aus Silbernitrat und Kaliumpersulfat primär gebildete Silberperoxyd unter Abscheidung von O_2, während die Zersetzung des Silberperoxyds ohne Wasserstoffsuperoxyd durch Hitze allein sehr langsam verläuft. Bei einer Kochdauer von 3—5 Minuten genügen schon 5 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung, um 50 *ccm* 0,2 n-$K_2S_2O_8$-Lösung in Gegenwart von 20 *ccm* n-H_2O_2-Lösung quantitativ zu zerlegen.

Diese Zeit genügt aber nicht, um auch das restliche Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, und außerdem wirkt bei der anschließenden Titration mit Lauge lange vor Erreichung des Endpunktes die Lauge bei Verminderung der Säure zersetzend auf das Silbersalz unter Abscheidung von Silberhydroxyd, aus dem sich dann mit Wasserstoffsuperoxyd metallisches Silber bildet. Dieses macht durch seine schwarze Farbe die Erkennung des Endpunktes ungenau oder unmöglich. Verlängert man aber die Kochdauer bis zur restlosen Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds, so kann man ohne Schwierigkeit mit Lauge und Methylorange titrieren; man kann sogar ohne Indikator titrieren, indem man die beim Umschütteln schließlich bleibende Gelbtrübung als Endpunkt annimmt.

Eine Kürzung der Kochdauer erreicht man, wenn man die Flüssigkeit nach Zerstörung des Persulfats abkühlt, mit 6—10 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung versetzt und kräftig schüttelt, um das ausgeschiedene Silberchlorid zusammenzuballen, und dann mit Natronlauge und Methylorange auf Reingelb titriert. Man gelangt auch ohne Abscheidung des Silbers als Chlorid zum Ziel, wenn man der Lösung Ammonsulfat oder -nitrat zusetzt. Es findet dabei keine Abscheidung von metallischem

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 445 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **88**, 178 (1932).

Silber statt, und man kann unter Anwendung von Methylorange mit Lauge titrieren.

Als Ergebnis einer Reihe von Versuchen, die der Verfasser zur Beobachtung der Wirkung einer Mischung von Silber- und Manganosulfat auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Persulfat-Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen ausführte, wird nach der endgültigen Vorschrift noch Manganosulfat zugesetzt. Das neutral reagierende Manganosalz wird durch Persulfat leicht zu Mangandioxyd oxydiert, und dieses wird wieder durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer Säure unter Sauerstoffentwicklung zur Manganostufe reduziert. Durch den Zusatz von Manganosulfat wird also die Zersetzung des Persulfats noch mehr beschleunigt, und es findet keine Silberabscheidung statt.

Die allgemeine Vorschrift zur acidimetrischen Bestimmung der Persulfate lautet nun: Man bereitet sich eine 0,1 m-wäßrige Lösung von Kalium- oder Ammonpersulfat. 50 *ccm* dieser Lösung werden mit 20 *ccm* n-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 2 *ccm* 0,1 m-Manganosulfatlösung versetzt und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Dann kühlt man ab, fügt 2 *g* Ammonsulfat oder -nitrat zu und titriert mit 0,5 n-Lauge und Methylorange auf Reingelb. Auch bei der Gehaltsbestimmung von Ammonpersulfat ist ein Zusatz von Ammonsalz zu empfehlen. W. M. Hartmann.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Caroscher Säure, Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander in demselben Analysengang ist von K. Gleu[1]) ein neues Verfahren ausgearbeitet worden.

Während die Einzelbestimmung dieser Körper ebensowenig Schwierigkeiten bereitet wie die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure nebeneinander, gibt es für die korrekturlose Bestimmung von Überschwefelsäure und Caroscher Säure nebeneinander nur das Verfahren von R. Wolffenstein und V. Makow[2]). Nach diesem wird zunächst in saurer Lösung die Carosche Säure mit 0,1 n-Natriumsulfitlösung titriert, unter Verwendung eines Tropfens 0,1 n-Jodlösung als Indikator. In derselben Lösung bestimmt man anschließend die Überschwefelsäure durch Zusatz von überschüssiger Ferrosulfatlösung und Rücktitration mit Permanganat. Vor jeder H_2SO_5-Bestimmung muß der Titer der Natriumsulfitlösung neu festgestellt werden.

Für die dritte Möglichkeit, das Vorhandensein von Caroscher Säure und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander und deren Bestimmung, und für die Bestimmung aller drei Körper nebeneinander existiert bis jetzt keine Methode, die ohne weiteres einwandfreie Resultate liefert. Bisher wurde fast immer zuerst das Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Manganosulfat mit Permanganat titriert. Hierbei reagiert aber auch die Carosche Säure, wenn mit zu konzentrierten Lösungen gearbeitet wird, und man erhält für beide Körper stark abweichende Resultate. Die von Wolffen-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 61 (1931). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1768 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 259 (1923).

stein vorgeschlagene weitgehende Verdünnung und schnelles Titrieren mit Permanganat beheben zwar diese Fehler, die Versuchsbedingungen müssen aber hierzu vorher ausgearbeitet werden; weiter wird durch die Verdünnung die nachfolgende Bestimmung der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure recht unbequem. A. Rius[1]) vermeidet zwar die Verdünnung, arbeitet aber nach einer umständlichen Methode. Zuerst wird normalerweise das Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Manganosulfat mit Permanganat titriert. Da der Permanganatverbrauch aber zu niedrig ist, setzt man zu einer zweiten Probe die ganze vorher benötigte Menge Permanganat auf einmal zu und titriert das jetzt noch vorhandene Wasserstoffsuperoxyd weiter mit Permanganat. Diese Operation wird mit neuen Teilen der zu untersuchenden Lösung so oft wiederholt, bis keine Zunahme des Permanganatverbrauches mehr stattfindet, dann entspricht zuletzt der Maximalverbrauch an Permanganat dem wahren Gehalt der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd. Nach der neuen Methode, bei welcher H_2SO_5, $H_2S_2O_8$ und H_2O_2 bei beliebigen Mengenverhältnissen hintereinander mit nur titerbeständigen Lösungen bestimmt werden, wird die Carosche Säure, als das stärkste Oxydationsmittel, zuerst bestimmt. Da nun Jodwasserstoff für die Reduktion der Caroschen Säure ungeeignet ist, denn H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ setzen ebenfalls in kürzester Zeit Jod in Freiheit, gelangt die schwerer zu oxydierende Bromwasserstoffsäure als selektiv wirkendes Reduktionsmittel für Carosche Säure zur Verwendung. Carosche Säure wird in verdünnt schwefelsaurer Lösung durch einen Überschuß von Bromwasserstoff innerhalb 1 Minute unter Freiwerden der äquivalenten Menge Brom zu Schwefelsäure reduziert. Überschwefelsäure wirkt unter denselben Bedingungen, auch nach längerer Zeit, nicht merklich ein. Wasserstoffsuperoxyd setzt wohl bei längerer Einwirkung, besonders in verhältnismäßig stark saurer Lösung, etwas Brom in Freiheit, aber unter den für die Bestimmung der Caroschen Säure einzuhaltenden Versuchsbedingungen kommt eine Oxydation des Bromwasserstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd praktisch nicht in Frage.

Es handelt sich also bei der Bestimmung dieses Körpers, im Gemisch mit den beiden anderen, lediglich um die Bestimmung des freiwerdenden Broms, das wegen seiner großen Flüchtigkeit aber nicht als solches bestimmt werden kann, sondern durch ein im Überschuß vorhandenes Reduktionsmittel gebunden wird. Hierzu eignet sich die arsenige Säure, die durch Brom leicht oxydiert wird und deren Überschuß ebenso leicht nach S. Györy mittels Kaliumbromats zurücktitriert werden kann. Die arsenige Säure wirkt als Reduktionsmittel völlig analog wie Bromwasserstoff auf $H_2S_2O_8$ und H_2O_2.

Die Rücktitration der arsenigen Säure mit Kaliumbromat, die in der verhältnismäßig schwach sauren Lösung nicht besonders schnell vor sich gehen kann, erfolgt deshalb tropfenweise, und als Endpunkt dient am besten die Gelbfärbung durch freies Brom, bezw. der Brom-

[1]) Trans. Americ. elektrochem. Soc. **54** (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 2491 (1928).

geruch. Da beim Gelbwerden der Lösung schon übertitriert ist, nimmt man diese geringe Menge Brom mit arseniger Säure zurück. Der Umschlag von Schwachgelb auf Farblos ist bei günstiger Beleuchtung auf weißem Untergrund bei einem Titrationsvolumen von 50—100 *ccm* durch 1 Tropfen 0,1 n-As_2O_3-Lösung genau zu erkennen.

Zu den vorangehenden Ausführungen ist noch zu bemerken, daß die arsenige Säure für sich allein die Carosche Säure in schwefelsaurer Lösung schon nach 2 Minuten auch stark reduziert, daß aber durch den Kaliumbromidzusatz, der auch zur Rücktitration der arsenigen Säure nötig ist, die Reaktionszeit abgekürzt wird. Die Carosche Säure oxydiert die arsenige Säure teilweise direkt, teilweise durch Vermittlung von Bromwasserstoff, für die Endwirkung der Titration ist dies aber bedeutungslos.

In der H_2SO_5-freien Lösung befindet sich jetzt die Gesamtmenge an Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure unverändert neben Arsensäure und viel Bromwasserstoff. Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds ließe sich gut durch Titration mit Permanganat ausführen, wenn hier nicht die Reaktion $KMnO_4$-HBr in der salzsauren Lösung Platz greifen würde. Aber trotzdem ist diese Bestimmung möglich, wenn bei Gegenwart von Manganosulfat mit Permanganat titriert wird; es tritt hier keine Spur von freiem Brom auf, so lange noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, selbst wenn man das Permanganat auf die schnellste Weise einfließen läßt. Erst wenn kein Wasserstoffsuperoxyd mehr vorhanden ist, tritt Gelbfärbung durch freies Brom ein, die den Endpunkt anzeigt.

Als Erklärung für die Wirkung des Manganosulfats nimmt K. Gleu an, daß durch reichliche Mengen Manganosulfat die Reaktion zwischen Permanganat und Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt und dadurch eine vorzeitige Reaktion zwischen Permanganat und selbst viel Bromwasserstoff verhindert wird. Möglicherweise bewirkt Manganosulfat aber auch eine intermediäre Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds, denn wenn eine Brom und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende, schwach schwefelsaure Lösung mit Manganosulfat versetzt wird, so tritt sofort eine kräftige Sauerstoffentwicklung ein, und bei einem Überschuß von Brom ist das Wasserstoffsuperoxyd in kurzer Zeit zersetzt.

Eine Verwertung dieser Zwischenreaktion zu einer bromometrischen Wasserstoffsuperoxydbestimmung ist auf Grund der Tatsache möglich, daß beim Zusammenbringen einer Manganosulfat und Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden, schwach schwefelsauren Lösung mit Kaliumbromid und darauffolgendem langsamen Eintröpfeln von Kaliumbromatlösung eine durch Freiwerden von Brom bedingte, aber schwach bleibende Gelbfärbung auftritt. Wenn man am Schluß einen geringen Überschuß von Bromat zugibt, kurze Zeit stehen läßt und das überschüssige Brom mit arseniger Säure zurücktitriert, so entspricht der festgestellte Bromverbrauch ungefähr der Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds, entsprechend der Formel $H_2O_2 + Br_2 = O_2 + 2\,HBr$ (in Gegenwart von $MnSO_4$). Wenn

diese Reaktion einwandfrei verliefe, könnte man die H_2SO_5-freie Lösung einfach mit Manganosulfat versetzen und das Wasserstoffsuperoxyd mit derselben Kaliumbromatlösung titrieren. Es findet aber ein Mehrverbrauch an Kaliumbromat statt, der seine Ursache wahrscheinlich in dem Entweichen des immer vorhandenen flüchtigen freien Broms während der Titration hat. Man titriert deshalb das Wasserstoffsuperoxyd doch am besten mit Permanganat.

Die Bestimmung des dritten Körpers, der Überschwefelsäure, erfolgt nach den Angaben von E. Rupp und G. Siebler[1]) durch Reduktion mit überschüssiger arseniger Säure unter Kochen und Rücktitration mit Kaliumbromat. Eine Erhöhung der Acidität durch Zusatz von Schwefelsäure nach der arsenigen Säure erweist sich dabei als notwendig, um einen Verlust an aktivem Sauerstoff zu verhindern.

Die Analysenvorschrift für die Bestimmung von H_2SO_5, H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ nebeneinander ist nach den vorangegangenen Erklärungen die folgende:

1. H_2SO_5-Bestimmung. Die schwach schwefelsaure Lösung der drei Substanzen (10—20 *ccm* m-Schwefelsäure auf ein Titrationsvolumen von etwa 50 *ccm*) wird mit gemessener überschüssiger 0,1 n-As_2O_3-Lösung und darauf mit 5 *ccm* m-KBr-Lösung versetzt. Nach 1—2 Minuten läßt man aus der Bürette tropfenweise 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung bis zur Gelbfärbung durch freies Brom einfließen. In dem Maß, wie sich das Brom nachentwickelt, nimmt man es mit As_2O_3 sofort wieder weg. Am Schluß wartet man 1 Minute und titriert endgültig den letzten Rest mit As_2O_3-Lösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zurück.

2. H_2O_2-Bestimmung. Zu der austitrierten Lösung von 1. setzt man 5 *ccm* 2 m-$MnSO_4$-Lösung und titriert darauf das Wasserstoffsuperoxyd mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung. Als Indikator dient dabei die nach der Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds auftretende Gelbfärbung durch freies Brom.

3. $H_2S_2O_8$-Bestimmung. Die mit Permanganat titrierte Lösung wird mit einer gemessenen Menge einer Lösung von arseniger Säure im Überschuß versetzt. Darauf gibt man 10 *ccm* 10 m-H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 konz. + 1 Vol. H_2O) hinzu, kocht 10 Minuten lang und titriert die noch vorhandene arsenige Säure mit Kaliumbromat zurück.

An Hand zahlreicher Beleganalysen führt der Verfasser den Beweis, daß die Bestimmungsmethoden für die Einzelsubstanzen unter den Bedingungen, die bei ihrer Analyse nebeneinander vorliegen, richtig sind und daß die Voraussetzungen erfüllt sind, an welche die Anwendung dieser Einzelbestimmungsverfahren nebeneinander bei der Analyse gebunden ist. Das meiste Interesse verdienen die Kontrolltitrationen von H_2SO_5, H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ nebeneinander unter wechselnden Mengenverhältnissen, die ich nachstehend anführe[2]).

[1]) Pharm. Zentralhalle **66**, 193 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 469 (1925/26). — [2]) Die Zahlen in dieser Zusammenstellung sind Decimilligrammäquivalente.

	I		II		III		IV		V	
	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden
H_2SO_5	10,76	10,71	2,15	2,18	2,15	2,27	21,52	21,43	21,52	21,57
H_2O_2	11,85	11,82	23,57	23,40	23,57	23,44	2,50	2,53	2,50	2,58
$H_2S_2O_8$	9,85	9,93	19,70	19,64	1,97	2,08	19,70	19,67	1,97	2,06

Die zu den Versuchen verwendete Carosche Säure stellte sich Gleu selbst dar durch allmähliches Eintragen von 450 *g* analysenreinem Kaliumpersulfat in 450 *ccm* konz. Schwefelsäure, die durch Eiskühlung auf 0° C gehalten wurden. Bei derselben Temperatur blieb die zähflüssige Masse 1 Stunde lang unter häufigem Durchrühren sich selbst überlassen, dann wurde sie unter dauerndem Rühren in kleinen Portionen auf 2 *kg* fein gestoßenes Eis gegeben. Am Schluß war das ganze Eis geschmolzen und der größte Teil des unzersetzten Kaliumpersulfats hatte sich als schwer löslicher Niederschlag abgesetzt. Es wurde nun durch ein großes Faltenfilter filtriert: dergestalt wurden etwa 2 *l* einer Lösung erhalten mit nur wenig $H_2S_2O_8$ und H_2O_2. Die Konzentration war etwa n an H_2SO_5 und etwa 7 n an freier Schwefelsäure. Die Lösung blieb nun einige Tage stehen, während welcher Zeit sich der letzte Rest an Überschwefelsäure vollkommen zersetzte. Dabei trat allmählich ein intensiver Geruch nach Chlor, bezw. unterchloriger Säure auf, der durch Oxydation der in dem Eis enthaltenen geringen Menge von Chlorid durch die Carosche Säure entstand. Durch das Chlor wurde das Wasserstoffsuperoxyd bis auf eine geringe Spur zerstört. Das Chlor wurde dann durch halbtägiges kräftiges Durchleiten von Luft aus der Lösung vertrieben. Ein Teil dieser Lösung wurde zur Verwendung bei den Titrationen unter Zusatz von Schwefelsäure soweit verdünnt, daß die verdünnte Lösung etwa 0,1 n an H_2SO_5 und 2 n an freier Schwefelsäure war. Von den drei verwendeten Urlösungen waren am Zeitpunkt der Versuche die H_2SO_5-Lösung = 0,1076 n an H_2SO_5, 0,0007 n an H_2O_2 und frei von $H_2S_2O_8$, H_2O_2-Lösung = 0,1178 n, $K_2S_2O_8$-Lösung = 0,0985 n. Zu dem Versuch I wurden je 10 *ccm* dieser Lösungen verwendet.

W. M. Hartmann.

Bestimmung des Goldes. Resistenzgrenze-Goldscheidung betitelt sich eine Arbeit, in der Heinz Borchers[1]), die widersprechenden Angaben dieser Frage zu klären versucht.

Als Resistenzgrenze (RG) wird die geringste Silbermenge einer Goldsilberlegierung angesehen, deren Zusatz eine noch wirtschaftlich verwertbare Lösungsgeschwindigkeit in Säuren zuläßt.

Sowohl in der Probierkunde als auch in der Scheidetechnik ist seit altersher für Gold-Silberlegierungen empirisch ein bestimmtes Verhältnis

[1]) Metall u. Erz **29**, 392 (1932).

beider Metalle festgelegt worden, das die für die Scheidung günstigste Zusammensetzung darstellt. Von Wichtigkeit ist außerdem bei diesem Vorgang, daß das Gold möglichst in zusammenhängender Form und ohne Silberrückhalt zurückbleibt.

In seinen Untersuchungen über die RG von Goldsilbermischkrystallen kommt G. Tammann[1]) bei Verwendung von Schwefel-, bezw. Salpetersäure zu einer RG von etwa 1:1,3, bezw. 1,75, während in den neueren Werken über Probierkunde von B. Kerl-C. Krug[2]), C. Schiffner[3]) und F. Michel[4]) für die Quartationsprobe entsprechend der alten Überlieferung ein Verhältnis 1:2 bis 1:3 angegeben wird.

Aus einer Versuchsreihe von Schwefelsäurescheidungen, die mit einer Säure von 66° Bé und einer Legierung Au:Ag = 1:2 vorgenommen wurde, ließ sich erkennen, daß die vollständige Auflösung des Silbers erst bei Temperaturen, die über 250° C liegen, in kurzer Zeit erfolgt. Bei dieser Temperatur sind 20 Minuten erforderlich. Ein Glühen der Proben vor der Extraktion ist ohne Einfluß; eine Blechstärke der Probe von 0,5 *mm* ist ausreichend. In der Regel wird der Goldrückstand vor dem Wägen geglüht. War das Silber nicht vollständig herausgelöst, so bilden sich durch dieses Glühen wieder Gold-Silbermischkrystalle, aus denen das Silber, weil es weit unter die RG fällt, praktisch mit Schwefelsäure nicht mehr herausgeholt werden kann. Der Lösevorgang erleidet zwar eine Verzögerung, gelingt aber noch restlos, wenn der Goldrückstand nicht über 320° C erhitzt worden ist. Es bedeutet einen großen Vorteil der Schwefelsäurescheidung, daß das Gold in zusammenhängender, der ursprünglichen angepaßten Form bis zu einem Verhältnis von 1:300 zurückbleibt und helle Goldfarbe besitzt, im Gegensatz zur Salpetersäurescheidung, bei der das Gold eine braune, leicht bröckelnde Masse bildet.

Bei der Salpetersäurescheidung ist der Lösevorgang bei einem Verhältnis von 1:1,5 für die Analyse viel zu langsam; etwa das Doppelte der Zeit als bei Schwefelsäure ist nötig. Wird das Verhältnis von 1:3 überschritten, dann zerfällt der Goldrückstand bereits beim Lösen. Höhere Säurekonzentration als D 1,3 ist nicht angängig, da bei einer Säure vom spez. Gewicht 1,5 schon merkliche Goldmengen in Lösung gehen. Des weiteren wird darauf hingewiesen, daß bereits Spuren von Chlor in der Salpetersäure, durch Bildung von Königswasser, Gold in Lösung bringen.

Mithin ist die Schwefelsäurescheidung als vorteilhafter und sicherer vorzuziehen.

Auch über den Silberrückhalt des geschiedenen Goldes finden sich verschiedene Angaben. Er ist jedenfalls in der Nähe der RG höher und kann nach Angaben deutscher und amerikanischer Probierbücher zwischen $1‰$ bis 1% liegen. Bei ganz genauen Feststellungen empfiehlt daher Schiffner (a. a. O.) eine Kontrolle des Silberrückhaltes.

D. Brzeziner.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **107**, 1 (1919). — [2]) Probierbuch, 4. Aufl., S. 84 (1924). — [3]) Einführung in die Probierkunde, 2. Aufl., S. 76 (1925). — [4]) Edelmetallprobierkunde, 1927. Verlag Springer, Berlin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. E. Bames, Lebensmittel-Lexikon. Verlag von Carl Heymann, Berlin 1933. Preis geb. RM 3.80.

Die Erfahrung, daß es in weiten Kreisen der Bevölkerung, auch da, wo man es unbedingt erwarten könnte, an eingehenden Kenntnissen über die Lebensmittel fehlt, hat wohl schon jeder Fachgenosse gemacht. Es ist daher warm zu begrüßen, daß ein so guter Sachkenner wie E. Bames das vorliegende Kleinlexikon zusammengestellt hat, in dem auf etwa 250 Seiten und in alphabetischer Anordnung Angaben über die gebräuchliche Beschaffenheit und die Zusammensetzung aller Lebensmittel zu finden sind. Ist das Buch auch in erster Linie für den Laien bestimmt, so kann es doch auch dem Lebensmittelchemiker vielfach rasch und zuverlässig Auskunft geben. In einem Geleitwort hebt A. Juckenack, dem das Buch gewidmet ist, die Bedeutung und Verwendbarkeit nachdrücklich hervor.

R. Fortescue Fox, British Spas and Seaside Resorts. Verlag von J. & A. Churchill, London 1933. Preis 1 s.

Das alljährlich erscheinende Handbuch der britischen Badeorte enthält im wesentlichen kurze Angaben über die Indikationen und Heilmittel der einzelnen Badeorte, neben einer Beschreibung der Unterbringungsmöglichkeiten usw. Die Persönlichkeit des Herausgebers R. F. Fox bürgt für die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der medizinischen Angaben. L. Fresenius.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Zur Gefrierpunktsbestimmung der Milch, über die an dieser Stelle schon wiederholt berichtet worden ist, äußert sich K. Wiss[1]). Er weist darauf hin, daß diese Methode zu Unrecht von P. Weinstein und anderen Pritzkersche Methode genannt wird. Der eigentliche Begründer der Methode ist nicht Pritzker, sondern A. Schmid. Dieser hat sie vor etwa 25—30 Jahren an dem Thurgauschen kantonalen Laboratorium eingeführt, ohne selbst etwas darüber zu veröffentlichen. Pritzker kommt das Verdienst zu, sie der Öffentlichkeit übergeben zu haben. K. Wiss zeigt weiter, daß bei der Gefrierpunktsmessung bestimmte Arbeitsbedingungen einzuhalten sind. Die theoretischen Begründungen der im anderen Fall eintretenden Fehler wie Nachwirkungserscheinungen, toter Gang usw. hält er für zwecklos. Im übrigen empfiehlt K. Wiss, die Genauigkeit der Ablesung nicht zu weit zu treiben, da ja bei der Milch keine reine Lösung, sondern ein kompliziertes Gemisch von Krystalloiden und Kolloiden, von Lösungen und Emulsionen, vorliegt. Wasserzusätze unter 3% sind nicht auszuwerten. Der Verfasser empfiehlt, das Thermometer nicht zu eichen, sondern nur gegen eine Reihe Stallproben einwandfreier Herkunft zu prüfen. Bei normaler Milch muß dann der Gefrierpunkt, auf einen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 367 (1932).

Säuregrad von 7,0° bezogen, zwischen 0,54 und 0,56 liegen. Wiss macht dann noch auf einige Arbeitsfehler aufmerksam. Das Thermometer ist so in die Gefrierröhre einzusetzen, daß weder die Wandung noch die Quecksilberkugel durch den Rührer berührt wird. Übermäßiges Rühren ist zu vermeiden. 1—2 Hub in der Sekunde genügen. Der seitliche Stutzen des Gefrierpunktgefäßes soll 3 *cm* und nicht länger sein. Gegen Rührer aus Nickel- oder Kupferdraht hat Verfasser keine Bedenken. Die Badtemperatur soll etwa $-5°$ betragen. K. Wiss empfiehlt, wo immer möglich, die Milch unkonserviert zur Untersuchung zu verwenden, auch wenn hierbei Milch mit erhöhtem Säuregrad zur Prüfung gelangt, da die Korrektion für den Säuregrad leichter anzubringen ist als die Korrektur für das Konservierungsmittel. Bei der Berechnung des Wasserzusatzes ohne Heranziehung einer Stallprobe legt Wiss als Durchschnittswert einen Gefrierpunkt von — 0,545 zu Grunde.

Einige Bemerkungen über den Gebrauch des Hortvet-Apparates[1]) bei der Bestimmung des Gefrierpunktes in der Milch macht H. C. Lockwood[2]). Zur Eliminierung der Parallaxe bei der Ablesung des in Tausendstel Grad geteilten Thermometers empfiehlt er zunächst eine im Original abgebildete Ablesungsvorrichtung. Weiterhin weist er auch darauf hin, daß das Rühren gleichmäßig und nicht zu schnell zu erfolgen hat. Schließlich bespricht er noch die Konservierung der für die Untersuchung notwendigen Proben. Für empfehlenswert hält er die Konservierung mit 2 *ccm* einer 40%igen Formaldehydlösung auf 100 *ccm* Milch. Die Dichte der Formalinlösung soll 1,002 betragen. Die durch den Formaldehydzusatz bedingte Korrektion für das spezifische Gewicht beträgt +0,3 Lactodensimetergrade. Der Gefrierpunkt der Milch wird durch den Formaldehydzusatz nicht nennenswert beeinflußt, bei 20%iger Wässerung wird der Gefrierpunkt durch die Konservierung um 0,001, bei 40%iger Wässerung um 0,002° herabgesetzt. Die Fettstimmung wird gleichfalls durch die Konservierung kaum beeinflußt. Methylrot ist ein Indikator, der geeignet ist, festzustellen, ob eine Milch sich für die Gefrierpunktsbestimmung eignet, oder ob sie zu sauer ist. So lange bei Zusatz von 0,1 *ccm* einer 0,1%igen Methylrotlösung zu etwas Milch keine Rotfärbung auftritt, ist die Milch für die Bestimmung des Gefrierpunktes geeignet.

Ergänzende Mitteilungen über die Verwendung des Bleiserums bei der Refraktometrie der Milch macht S. Rothenfußer[3]). Er hat das Bleiserum der Milch, über das er schon früher berichtet hat[4]), einer systematischen Untersuchung unterworfen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Refraktion des Bleiserums zahlenmäßig ähnliche Werte liefert wie die des Chlorcalciumserums, soweit dabei frische Milch in Frage kommt. Bei saurer Milch steigen die Werte beim Chlorcalciumserum wesentlich an, während sie beim Bleiserum nur unwesentlich erhöht werden. Im übrigen weisen die Werte für das spezifische Gewicht beim Bleiserum aus saurer wie aus frischer Milch sehr konstante Werte (1,0250

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 146 (1927). — [2]) Analyst **57**, 698 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 105 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 374 (1932).

bis 1.0260) auf, dagegen zeigte das Chlorcalciumserum größere Schwankungen (1.0256 bis 1.0285). Das mehr oder weniger große Ansteigen der Refraktionswerte mit zunehmender Säuerung beim Chlorcalciumserum ist nicht auf den ansteigenden Milchsäuregehalt, sondern im wesentlichen auf die Abspaltung von Eiweiß und Phosphorsäure (Phosphaten) aus komplexer Bindung zurückzuführen.

Mit der refraktometrischen Milchzuckerbestimmung in Milch und in Kakaoerzeugnissen befaßt sich A. Beckel[1]). Er macht darauf aufmerksam, daß bei dieser Bestimmung der Chlorgehalt berücksichtigt werden muß. Es wird an verschiedenen Beispielen gezeigt, daß Milchproben mit gleichem Refraktionswert gänzlich verschiedene Milchzuckergehalte haben können entsprechend den stark verschiedenen Kochsalzgehalten. Um in einem speziellen Fall den Milchzuckergehalt refraktometrisch zu ermitteln, bestimmt man die Brechung des Kupferserums[2]), entnimmt nachstehender Tabelle den scheinbaren Milchzuckergehalt und zieht davon den mit 0,01 multiplizierten Chlorgehalt

Tabelle.

Berechnung des Milchzuckergehaltes aus der Brechung des Kupferserums.

Um den Milchzuckergehalt (*g*/100 *ccm*) zu erhalten, ist von dem scheinbaren Milchzucker der Betrag von 0,01 Chlor *mg*/100 *ccm* Milch abzuziehen.

Brechung bei 20°	17	18	19	20	21	22	23
Scheinbarer Milchzucker *g*/100	0,00	0,32	0,63	0,94	1,24	1,53	1,81

Brechung des Kupferserums bei 20°	Zehntel									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	Scheinbarer Milchzucker *g*/100 *ccm*									
Einer										
24	2,08	2,10	2,13	2,15	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31
25	2,34	2,36	2,39	2,42	2,44	2,47	2,50	2,53	2,55	2,58
26	2,61	2,63	2,66	2,69	2,71	2,74	2,77	2,80	2,82	2,85
27	2,88	2,90	2,93	2,96	2,98	3,01	3,04	3,07	3,09	3,12
28	3,15	3,17	3,20	3,23	3,25	3,28	3,31	3,34	3,36	3,39
29	3,42	3,45	3,47	3,50	3,53	3,56	3,59	3,61	3,64	3,67
30	3,70	3,72	3,75	3,78	3,80	3,83	3,86	3,89	3,91	3,94
31	3,97	4,00	4,02	4,05	4,08	4,11	4,14	4,16	4,19	4,22
32	4,25	4,28	4,30	4,33	4,36	4,39	4,42	4,44	4,47	4,50
33	4,53	4,56	4,58	4,61	4,64	4,67	4,70	4,72	4,75	4,78
34	4,81	4,84	4,86	4,89	4,92	4,95	4,98	5,01	5,03	5,06
35	5,09	5,11	5,14	5,17	5,20	5,22	5,25	5,28	5,31	5,33
36	5,36	5,38	5,41	5,43	5,46	5,49	5,51	5,54	5,56	5,59
37	5,62	5,64	5,66	5,69	5,71	5,74	5,76	5,78	5,81	5,83
38	5,86	5,88	5,90	5,91	5,93	5,95	5,97	5,98	6,00	6,01
39	6,03	6,04	6,05	6,07	6,08	6,09	6,11	6,12	6,14	6,15
40	6,16	6,17	6,19	6,20	6,21	6,22	6,24	6,25	6,26	6,27
41	6,28	6,30	6,31	6,32	6,33	6,34	6,36	6,37	6,38	6,39
42	6,40	6,42	6,43	6,44	6,45	6,46	6,47	6,48	6,48	6,49

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 126 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 373 (1932).

(*mg*/100 *ccm*) ab. Die erhaltene Differenz ist der wahre Milchzuckergehalt. Ein abnorm hoher Albumingehalt kann unter Umständen z. B. bei altmelken Tieren die Ursache für zu hohe Milchzuckerwerte darstellen. Für die Umrechnung der Brechungs-Chlor-Verhältniszahl Q in die Chlorzuckerzahl gibt Verfasser folgende Tabelle:

Q	Chlor-zuckerzahl	Q	Chlor-zuckerzahl	Q	Chlor-zuckerzahl	Q	Chlor-zuckerzahl
8	8,5	14	3,65	20	2,45	26	1,8
9	7,2	15	3,35	21	2,3	27	1,7
10	6,2	16	3,1	22	2,2	28	1,65
11	5,3	17	2,9	23	2,1	29	1,6
12	4,6	18	2,75	24	2,0	30	1,6
13	4,05	19	2,55	25	1,9	31	1,55

Zur Milchzuckerbestimmung in Kakaoerzeugnissen behandelt man z. B. 10 *g* Milchschokolade mit 90 *ccm* Wasser unter Zusatz von 3 *ccm* Kupferlösung (17,5 *g* krystallisiertes Kupfersulfat in 100 *ccm* Wasser) und bestimmt im Serum bei 20° die Lichtbrechung, aus der sich dann der Gesamtzuckergehalt und der Wasserzusatz ergeben, der nötig ist, um eine Lösung 10:100 zu erhalten. In dieser Lösung wird mit Hilfe von Kupferreduktion der scheinbare Milchzuckergehalt ermittelt. Beckel gibt eine Reihe von Tabellen, die die notwendigen Korrekturen zur Feststellung des wahren Milchzuckergehaltes enthalten. Die Tabellen beruhen auf der Tatsache, daß die Anwesenheit erheblicher Mengen Saccharose dann zu einer erhöhten Kupferoxydulabscheidung führt, wenn der gleichzeitig vorhandene Milchzucker nur in geringer Menge vorhanden ist. Nachstehend sei die Tabelle wiedergegeben, in der die aus der Brechung und dem scheinbaren Milchzuckergehalt zu ermittelnde Korrektion bei Anwendung von 20 *ccm* der Lösung 1:10 (Gesamtvolumen der Reduktionsflüssigkeit 60 *ccm*) angegeben ist.

Tabelle.
Korrektur des scheinbaren Milchzuckers gemäß Brechung.
Angewendet 20 *ccm* $^{10}/_{100}$. Die Tabellenwerte sind abzuziehen.

Scheinbarer Milchzucker %	Brechung $^{10}/_{100}$ bei 20°								
	25	27	29	31	33	35	37	39	41
2,5	0,39	0,44	0,49	0,54	0,62	0,69	0,81	—	—
3,0	0,30	0,34	0,39	0,43	0,48	0,57	0,66	0,76	0,84
3,5	0,22	0,26	0,31	0,34	0,38	0,42	0,46	0,51	0,59
4,0	0,15	0,20	0,24	0,28	0,33	0,37	0,40	0,44	0,48
4,5	0,10	0,14	0,19	0,24	0,29	0,33	0,36	0,39	0,41
5,0	0,08	0,12	0,17	0,21	0,25	0,29	0,32	0,35	0,37
5,5	0,08	0,11	0,16	0,20	0,24	0,28	0,30	0,33	0,35
6,0	0,07	0,10	0,15	0,19	0,23	0,27	0,30	0,32	0,34

Eine Reihe neuer Laboratoriumsapparaturen für Milchuntersuchungen beschreibt S. Rothenfußer[1]). Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch eignet sich ein Laboratoriumsstativ, an dem mehrere Senkcylinder beweglich auf eine Steckklammer montiert sind. Weiterhin wird ein Titrierstativ beschrieben, an dem die Büretten mittels verschiebbarer Steckklammern angebracht sind. Eine Abbildung der Stative findet sich im Original. Es folgt die Beschreibung eines für das Refraktometer geeigneten Beleuchtungsapparates, der eine gleichmäßige Beleuchtung der Refraktometergläser bewirkt. Für Milchkontrollorgane eignet sich ein Taschenapparat zum Nachweis einer Erhitzung der Milch. Der Apparat[2]) enthält eine Kombination trockener Reagenzien zum Nachweis fermentativer Eigenschaften der Milch. Durch einen Druck bringt man eine kleine Menge des Reagenses in die Milch, die, sofern sie nicht erhitzt wurde, eine himmelblaue Farbe annimmt. Milch, die im Sinne des Reichsviehseuchengesetzes erhitzt wurde, bleibt weiß. Angaben darüber, ob sich die Apparatur auch für Milch eignet, die ½ Stunde auf 63—65°, also dauererhitzt wurde, fehlen.

A. Beckel[3]) hat die Chlorbestimmung in Milch als Vorprobe auf Wässerung herangezogen, und zwar in der Weise, daß er aus Lactodensimetergrad L, Fettgehalt F und Chlorgehalt Cl (*mg*/100 *ccm*) den Chlor-Milch-Wert (Cl-M-W) bildet, der nach Berücksichtigung bestimmter Korrekturen die rechnerische Ermittlung des Gefrierpunktes gestattet. Den Chlor-Milch-Wert erhält man nach folgender Gleichung:

$$\text{Cl-M-W} = \text{L} + \text{F} + 0{,}1\,\text{Cl}.$$

Der Chlor-Milch-Wert ist bei Werten über 42 in folgender Weise

zu erhöhen		bezw.	zu vermindern	
bei einem Cl-Gehalt von			bei einem Cl-Gehalt von	
55—64 *mg*	um + 2,0		128—138 *mg*	um — 0,5
65—74 „	„ + 1,5		139—151 „	„ — 1,0
75—84 „	„ + 1,0		152—163 „	„ — 1,5
85—92 „	„ + 0,5		164—176 „	„ — 2,0
—			177—188 „	„ — 2,5
—			189—201 „	„ — 3,0
—			202—213 „	„ — 3,5
—			214—226 „	„ — 4,0

Die Werte zwischen 92 und 128 *mg* bedürfen keiner Korrektur. Für höhere Fettgehalte gilt eine Korrektur, die aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Fettgehalt %	Erhöhung	Fettgehalt %	Erhöhung
4,5—4,95	+ 0,5	6,0—6,45	+ 2,0
5,0—5,45	+ 1,0	6,5—6,95	+ 2,5
5,5—5,95	+ 1,5	7,0—7,45	+ 3,0

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 114 (1932). — [2]) Eine verbesserte Form der früher [vergl. diese Ztschrft. **89**, 375 (1932)] beschriebenen Vorrichtung. — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensmittel **64**, 144 (1932).

Von gewissem Einfluß auf den Chlor-Milch-Wert sind auch die Jahreszeiten. Der errechnete korrigierte Chlor-Milch-Wert kann nach folgender Tabelle in die Gefrierpunktserniedrigung umgerechnet werden.

Cl-M-W	Zehntel									
Einer	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
30	35,6	35,7	35,8	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,7
31	36,8	36,9	37,0	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,8	37,9
32	38,0	38,1	38,2	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	39,0	39,1
33	39,2	39,3	39,5	39,6	39,7	39,8	40,0	40,1	40,2	40,3
34	40,5	40,6	40,7	40,8	41,0	41,1	41,2	41,3	41,4	41,6
35	41,7	41,8	41,9	42,1	42,2	42,3	42,4	42,6	42,7	42,8
36	43,0	43,1	43,2	43,4	43,5	43,6	43,7	43,9	44,0	44,1
37	44,3	44,4	44,5	44,7	44,8	44,9	45,0	45,2	45,3	45,4
38	45,6	45,7	45,8	46,0	46,1	46,2	46,3	46,5	46,6	46,7
39	46,9	47,0	47,1	47,3	47,4	47,5	47,6	47,8	47,9	48,0
40	48,2	48,3	48,4	48,5	48,7	48,8	48,9	49,0	49,1	49,3
41	49,4	49,5	49,6	49,7	49,9	50,0	50,1	50,2	50,3	50,5
42	50,6	50,7	50,8	50,9	51,1	51,2	51,3	51,4	51,5	51,7
43	51,8	51,9	52,0	52,1	52,2	52,3	52,5	52,6	52,7	52,8
44	52,9	53,0	53,2	53,3	53,4	53,5	53,6	53,7	53,9	54,0
45	54,1	54,2	54,3	54,5	54,6	54,7	54,8	54,9	55,1	55,2
46	55,3	55,4	55,5	55,7	55,8	55,9	56,0	56,1	56,2	56,4
47	56,5	56,6	56,7	56,8	56,9	57,0	57,1	57,2	57,3	57,3
48	57,4	57,5	57,6	57,6	57,7	57,8	57,8	57,9	58,0	58,1
49	58,1	58,2	58,2	58,3	58,4	58,4	58,5	58,6	58,6	58,7
50	58,8	58,8	58,9	58,9	59,0	59,1	59,1	59,2	59,2	59,3

Aus dem Chlor-Milch-Wert, bezw. aus dem tabellenmäßig erhaltenen Gefrierpunkt kann ein vorliegender Wasserzusatz in der üblichen Weise rechnerisch ermittelt werden. Vergleichende Untersuchungen ergaben gute Übereinstimmung zwischen rechnerisch und experimentell ermitteltem Gefrierpunkt.

Die Konservierung von Milchproben für die Gefrierpunktsbestimmung hat M. Rüdiger[1]) einer Prüfung unterzogen. Verlangt wurde von den Konservierungsmitteln eine 72stündige Wirkung und die Vermeidung von Korrekturfaktoren. Die konservierten Milchproben wurden stets bei 25° aufbewahrt. Der Prüfung unterzogen wurden Kaliumbichromat, Formalin, Paraformaldehyd, Senföl, Quecksilberchlorid, β-Naphthol. Am geeignetsten erscheinen dem Verfasser Formalin, Senföl und Quecksilberchlorid. Bei Formalin (0,5 *ccm* einer 5%igen Lösung auf 300 *ccm* Milch) beträgt die Gefrierpunktserniedrigung, die durch den Zusatz bedingt wird, 0,0055°, bei Senföl (0,1% Zusatz) 0,004° und bei Quecksilberchlorid (0,01% Zusatz) 0,002°. Bei Kaliumbichromat treffen die von Pritzker angegebenen Korrekturfaktoren in den niedrigen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 171 (1932).

Konzentrationen nicht zu, bei Paraformaldehyd ist der Korrekturfaktor nicht konstant, bei β-Naphthol ist die konservierende Wirkung nur gering.

Eine Methode zur Identifizierung von pasteurisierter, gekochter und sterilisierter Milch gibt D. Ladani[1]) an. Sie beruht auf der Ermittlung der Zeit, die notwendig ist, um bei 35° eine Milch mit Lab zur Verkäsung zu bringen. Tritt die Verkäsung innerhalb 3 Minuten auf, so liegt Rohmilch vor, tritt sie erst nach 3 Minuten ein, so handelt es sich um pasteurisierte, tritt sie erst nach 10 Minuten ein, um sterilisierte Milch. B. S. Gould[2]) hat die neue von Rothenfußer[3]) angegebene Probe zum Nachweis von ungenügend pasteurisierter Milch etwas abgeändert, um sie empfindlicher zu gestalten. Er empfiehlt die Verwendung von 0,001 n-Jodlösung und 0,5 *ccm* Stärkelösung, wodurch die Erkennung von Milch, die 30 Minuten unter 60° oder weniger als 30 Minuten auf 60° erhitzt wurde, erleichtert wird. Auf diesem Weg läßt sich noch 1% Rohmilch in der pasteurisierten Milch nachweisen. Bakterienwirkung stört die Reaktion nicht.

Zur Mikrobestimmung des Kupfers in der Milch hat Chr. Zbinden[4]) folgende Methode angewendet: Man löst die Milchasche in 10 *ccm* Wasser, säuert mit 1 Tropfen Schwefelsäure an und filtriert in der Hitze. Man elektrolysiert zunächst das Filtrat, kehrt dann den Strom um, wobei das Kupfer durch einen auf einige Milliampère eingestellten Strom wiederum gelöst wird.

Die Zeit des Lösungsvorganges wird mit Hilfe des zwischen den Polen herrschenden Potentials verfolgt. Es entspricht dabei 1 Milliampère für 1 Sekunde 0,0003294 *mg* Kupfer in dem angewendeten Volumen. Die Ergebnisse können durch nochmalige Stromumkehrung nachgeprüft werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 3% im Durchschnitt. In verschiedenen Milchsorten wurden folgende Kupfergehalte gefunden: Frauenmilch 0,59, Ziegenmilch 0,45, Kuhmilch 0,60—0,85, pasteurisierte Milch 0,83—0,9 und kondensierte Milch 2,5 *mg/l*.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Proteins in der Milch beschreibt Ch. F. Crowley[5]): Zunächst wird die Milch mit Hilfe der Zentrifuge entrahmt; 5 *ccm* der Magermilch werden mit 20 *ccm* Wasser verdünnt. 5 *ccm* dieser Mischung werden mit 5 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Esbachs Pikrinsäurelösung versetzt und 3 Minuten zentrifugiert (1300 Umdrehungen). Das erhaltene Sediment, multipliziert mit 6, liefert den Proteingehalt der Milch.

Als Unterscheidungsmittel zwischen Kuhmilch und Ziegenmilch verwendet Ed. Geyer[6]) folgende Reaktion: 5 *ccm* Milch werden

[1]) Bull. soc. chim. Yougoslavie **2**, 57 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2556 (1932). — [2]) Journ. of Dairy Science **15**, 230 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1541 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 278 (1931). — [4]) Lait **12**, 481 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 938 (1932). — [5]) Journ. of laborat. a. clin. med. **17**, 373 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 938 (1932). — [6]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **42**, 480 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2756 (1932).

in einem Reagensglas mit 2 *ccm* einer aus alkalischer Alizarinlösung und Brennspiritus mit mindestens 0,1% Pyridin einschließlich Homologen hergestellten Lösung vermischt und einige Zeit stehen gelassen. Nach 3—30 Minuten bildet sich bei Ziegenmilch ein dunkelblauer Ring und nach 5—6 Stunden zeigt sich ein farbiger Bodensatz, während Kuhmilch keinen Bodensatz, sondern nur eine Rötung der Oberfläche zeigt. Bei saurer Milch ändert sich lediglich die Farbe des Ringes. Eine ähnliche Reaktion zeigt eine unter 2% entrahmte Kuhmilch. Für Mischungen eignet sich die Reaktion nicht.

In Milch und Milchprodukten fanden W. Mohr und J. Moos[1]) folgende Phosphatidgehalte: Bei Magermilch 0,0041—0,0186% P, bei Vollmilch 0,0057—0,0189% P, bei Rahm 0,0102—0,0205% P.

L. T. Wilson und E. B. Hart[2]) haben sich mit der Chemie des Blutes von Milchkühen vor und nach der Geburt und mit dem Zusammenhang zwischen Geburt und Milchfieber befaßt. Es zeigt sich, daß der Calciumgehalt des Blutes in den ersten 3 Tagen nach der Geburt leicht fällt; wenig ausgeprägter war das Fallen des anorganischen Blutphosphors. Eine Hauptrolle beim Milchfieber spielt der Calciummangel. Die Plasmaphosphatase ist bei Kühen großen Schwankungen ausgesetzt. 3 Wochen vor dem Kalben ist sie hoch, um bis zur Kalbzeit zu fallen und danach wiederum anzusteigen. Nach 3 Wochen tritt abermals Sinken ein.

Untersuchungen über „ölig-talgige", „schmirgelige" Veränderungen der Milch hat S. Kende[3]) angestellt. Die Ursache für diese Erscheinungen ist in der Oxydation des Butterfettes zu suchen, künstlich können diese Veränderungen der Milch durch Spuren von Kupfer oder Eisen eingeleitet werden. Nachweisbar ist dieser Milchfehler durch Geschmacksprüfung und Jodzahlbestimmung im Fett. Die Empfänglichkeit der Milch für diese Erscheinung ist recht verschieden und offenbar von dem Gehalt der Milch an bisher unbekannten reduzierenden Stoffen abhängig, die sich auch schon im Futter finden. Frisches Grünfutter und frisches Alpenheu enthalten den reduzierenden Körper in reichlichem Maß. Da die reduzierenden Stoffe in der Milch niemals ganz fehlen, kommt die Oxydation des Fettes nicht von selbst in Gang, sondern wird erst durch Kupfer- und Eisenspuren, die meist aus den Geräten in die Milch gelangen, eingeleitet; allerdings wirken die Metalle, bezw. ihre Salze nicht unmittelbar, sondern erst über eine neu aufgefundene Oxydase, die Oleinase, die der Globulin-Albuminfraktion adhäriert. Die Metallinfektion kann durch gewisse Bakterien verdeckt, bezw. aufgehoben werden.

Mit der Quellung der Eiweißstoffe insbesondere der des Caseins in saurer Milch hat sich H. Mumm[4]) befaßt. Zunächst

[1]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 442 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2756 (1932). — [2]) Journ. of Dairy Science **15**, 116 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1541 (1932). — [3]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 111 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1712 (1932). — [4]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 75 u. 81 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1711 (1932).

wurde die Abhängigkeit der Caseinquellung von der Acidität in künstlich und natürlich gesäuerter roher Milch bei verschiedenen Temperaturen[1]) geprüft. Als Meßmethodik bewährte sich folgendes Verfahren: 50 *ccm* Milch werden nach dem Ansäuern 15 Minuten bei 2000 Umdrehungen zentrifugiert; das Casein wird durch Abgießen von der Molke befreit. Von Casein und Molke wird das Volumen festgestellt. Die Messung der Quellung ist wegen der Caseinlöslichkeit nur zwischen $p_H = 4{,}7$ und $p_H = 3{,}8$ möglich. Mit Erhöhung der Temperatur ändert sich die Abhängigkeit von der Acidität. Bei Zimmertemperatur zeigt das Casein bei $p_H = 4{,}3-4.2$ ein Quellungsminimum, das sich bei 30° nach $p_H = 4{,}5$ verschiebt. Mit steigender Acidität nimmt die Quellung zu, bei höheren Temperaturen jedoch weniger. In einer weiteren Arbeit behandelt der Verfasser[2]) den Einfluß der Alterung und den Einfluß des Salzzusatzes auf die Quellung des Caseins in künstlich gesäuerter roher Milch. Unterschiede in der Quellung des aus künstlich gesäuerter und des aus natürlich gesäuerter Milch gewonnenen Caseins beruhen auf Alterungserscheinungen. Beim Altern nimmt die Quellung mit der Erhöhung der Acidität und der Temperaturen zu. Natriumchlorid verschiebt das Quellungsminimum nach $p_H = 4{,}2$. Bei $p_H = 4{,}1-4{,}0$ entsteht ein Maximum. Bei $p_H < 3{,}9$ hemmt NaCl die Quellung. Natriumlactatzusatz bewirkt ein Quellungsminimum bei $p_H = 4{,}4$, ein zweites bei $p_H = 4{,}0$. Natriumlactat fördert bei einem p_H über 4,6 die Quellung. Sekundäres Natriumphosphat fördert über $p_H = 4{,}3$ die Quellung, bei $p_H = 4{,}3$ tritt keine Beeinflussung, bei $p_H < 4{,}3$ eine Verminderung der Quellung ein. Die IV. Mitteilung des Verfassers[3]) befaßt sich mit dem Einfluß der thermischen Vorbehandlung der Milch. Bei $p_H = 4{,}5$ hat die Dauerpasteurisierung keinen Einfluß auf die Quellung. 30 Minuten langes Erhitzen auf 75° vergrößert die Quellung, Temperaturen von 85° und 98° beeinflussen die Quellung nicht weiter. Durch Dauerpasteurisierung nimmt bei $p_H = 3{,}7$ die Quellung bei allen Temperaturen zu. In einer V. Mitteilung behandelt H. Mumm[4]) die Abhängigkeit der Albuminquellung von der Acidität bei verschiedenen Temperaturen. Zwischen $p_H = 4{,}6$ und $p_H = 3{,}7$ ist die Albuminquellung unabhängig vom Säuregrad. Der Wassergehalt von technischem Säurequark steigt mit wachsendem Säuregrad und nimmt ab mit Erhöhung der Nachwärmungstemperatur; aber auch die Ausgangsmilch ist für den Wassergehalt des Quarks von Bedeutung.

H. Hostettler[5]) hat mit Hilfe der Gasanalyse die Gärung im Hartkäse verfolgt. Es war ihm dadurch möglich, zu entscheiden, ob die Nachgärung in einer Propionsäure- oder in einer Buttersäuregärung besteht. Auch Betriebsstörungen können durch die Gasanalyse aufgeklärt werden.

[1]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 81 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1711 (1932). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 93 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1712 (1932). — [3]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 98 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1712 (1932). — [4]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 104 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1712 (1932). — [5]) Landw. Jahrb. **46**, 609 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1984 (1932).

Mit dem Nachweis der wieder aufgelösten Trockenmilch hat sich D. Henville[1]) befaßt. Verfasser hat verschiedentlich im Handel wieder aufgelöste Trockenmilch angetroffen, die als Frischmilch verkauft wurde. Durch Bestimmung der fettfreien Trockenmasse, des Gefrierpunktes, des Nitratgehaltes und des Säuregehaltes lassen sich Anhaltspunkte für den Nachweis dieser Verfälschung gewinnen. Ein hoher Wert für die fettfreie Trockensubstanz trifft stets mit einem sehr niedrigen Gefrierpunkt zusammen.

Über Farbstoffe der Milch berichtet M. Lundborg[2]), und zwar behandelt er zunächst den lipoidlöslichen Farbstoff. Der gelbe Farbstoff des Butterfettes rührt von Carotin her, da im unveränderten Fett ein charakteristisches Carotinspektrum feststellbar ist. Eine direkte tintometrische Carotinbestimmung nach F. E. Lovibond[3]) ließ sich wegen der kleinen in Frage kommenden Mengen nicht durchführen, dagegen lieferten Untersuchungen, die sich des Verseifungsrestes bedienten, gute Ergebnisse. Der Verfasser verwendet zur Verseifung je Gramm Fett 5 *ccm* 20%ige, frisch bereitete alkoholische Kalilauge. Man verseift in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkolben ¾ Stdn. im siedenden Wasserbad. Hierauf verdünnt man mit der zehnfachen Menge dest. Wasser und schüttelt zweimal mit je einem Viertel des Volumens mit Äther aus. Die Ätherauszüge werden 2 Stunden lang über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das filtrierte Lösungsmittel entfernt man dann auf dem Wasserbad bei 50—55°, die letzten Reste im Vakuum. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen wasserfreiem Chloroform aufgenommen und in einen Meßcylinder gebracht. Nun wird die tintometrische Bestimmung ausgeführt. Hierzu schichtet man die Probelösung über die Antimontrichloridlösung, setzt die zu verwendende Bürette in den Lovibondapparat und versucht nach dem Vermischen der Lösungen die notwendigen Gläser innerhalb 10 Sekunden in den Tintometer einzusetzen. Abgesehen von der beschriebenen Verseifungsmethode kann der Farbstoff auch aus Sauermilch oder aus mit Milchsäure oder Essigsäure angesäuerter Milch mittels Petroläthers mit dem Fett zusammen extrahiert werden. Da aber Essigsäure im Petroläther löslich ist und Carotin beim Verdampfen des Petroläthers zerstört wird, ist dieses Verfahren nicht brauchbar. In Aussicht gestellte Untersuchungen sollen sich mit dem Molkenfarbstoff befassen. R. Strohecker.

---

[1]) Analyst **57**, 570 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **231**, 274 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **28**, 686 (1889); **40**, 732 (1901).

Bestimmung der Chlorogensäure im Rohkaffee.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Kaffees.

Von

H. Jurany.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium Bremen.

[Eingegangen am 5. Juli 1933.]

Nachdem von K. Gorter[1]) bei seinen Untersuchungen über die Kaffeegerbsäure festgestellt worden war, daß die „Kaffeegerbsäure" der älteren Autoren nicht ein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge von Chlorogensäure, Coffalsäure und anderen, unbekannten Substanzen ist, und ferner von Gorter (a. a. O.), und später von K. Freudenberg[2]) die Chlorogensäure näher charakterisiert werden konnte, wandte sich das Interesse der Kaffeeforschung mehr der Chlorogensäure zu, und es trat der Wunsch nach einer exakten Bestimmungsmethode dieser Säure in den Vordergrund.

Fast alle bisher bekannten Chlorogensäure-Bestimmungsmethoden — außer einigen neueren spektralphotometrischen von W. Hoepfner[3]) — haben die Isolierung der Chlorogensäure als Bleisalz zur Grundlage. Aus der Pb-Verbindung wird dann die Chlorogensäure durch Wägung des ihr entsprechenden Bleisulfats oder, nach Zerlegung mit H_2S, als freie Säure gravimetrisch bestimmt. Da aber unzählige organische Stoffe durch Pb-Salze gefällt werden, haftet diesen Methoden die Unsicherheit an, ob die Bleifällung auch wirklich aus reinem Pb-Chlorogenat besteht, mit anderen Worten, ob denn der auf die eine oder andere Weise bestimmte Stoff tatsächlich nur aus Chlorogensäure besteht. Diese Unsicherheit ist von neueren Autoren [A. Rinck und E. Kaempf[4]), C. Griebel[5])] erkannt worden; sie versuchten daher, mit Hilfe der alkalischen Verseifung ein Spaltstück der Chlorogensäure, die ätherlösliche Kaffeesäure, zu fassen und daraus den wahren Chlorogensäuregehalt zu errechnen. Dieses Verfahren setzt voraus, daß die Spaltung

[1]) Ann. der Chem. **358**, 327 (1908); **359**, 217 (1908); **379**, 110 (1911).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 232 (1920).

[3]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1930, S. 199; Chem. Ztg. **56**, 991 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 300 (1933).

[4]) Pharm. Zentralhalle **72**, 690 (1931).

[5]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1930, S. 159.

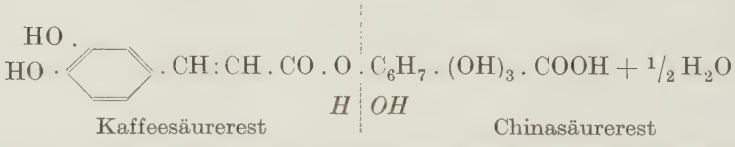
der Chlorogensäure quantitativ verläuft. Aus Angaben von Griebel[1]) geht jedoch hervor, daß das nicht immer der Fall ist. Gegen die Hoepfnersche spektralphotometrische Methode lassen sich ebenfalls Bedenken einwenden, da auch keine Sicherheit besteht, ob die beobachtete Färbung ausschließlich der Chlorogensäure zukommt und nicht durch andere, im Kaffee enthaltene Stoffe beeinflußt wird.

Es war nun das Ziel der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung des inzwischen verstorbenen Herrn Prof. Dr. L. Laband-Bremen gemeinschaftlich mit diesem begonnen wurde, eine Bestimmungsmethode zu finden, die keinen Zweifel darüber zuläßt, ob die quantitativ gefundene Säure auch tatsächlich Chlorogensäure ist. Das gelang bei Untersuchungen an Rohkaffee durch gleichzeitige Anwendung zweier Verfahren im selben Arbeitsgang, nämlich:

1. durch Messung des optischen Drehungswinkels,
2. durch Titration der Carboxylgruppe,

beides an der über die Bleifällung isolierten freien Säure ausgeführt.

Zum näheren Verständnis der weiteren Ausführungen seien die wichtigsten Eigenschaften der Chlorogensäure kurz zusammengefaßt. Die Kenntnis vom Aufbau und Charakter der Chlorogensäure verdanken wir den grundlegenden Arbeiten von Gorter und von Freudenberg (a. a. O.). Nach Freudenberg ist die Chlorogensäure ein Depsid der Kaffee- und Chinasäure,



in der die Carboxylgruppe der Kaffeesäure mit einem Hydroxyl der Chinasäure verestert ist. Diese Konstitutionsformel ist neuerdings von Hermann O. L. Fischer und Gerda Dangschat[2]) bestätigt worden. Danach beträgt das Mol.-Gew. 363,23. Die Chlorogensäure stellt ein farbloses, krystallines Pulver vom Smp. 208° dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus ihren Lösungen läßt sie sich mit Bleiacetat als amorpher gelber Niederschlag, mit Kupferacetat als graugrüner Niederschlag ausfällen. Sie ist optisch aktiv und linksdrehend; $[\alpha]_D$ beträgt nach Gorter — 33,1°. Man kann sie ohne Indikator mit Natronlauge titrieren, da die Alkalisalze gelb gefärbt sind; eintretende Gelbfärbung zeigt also den Neutralpunkt an. Bei kalter Verseifung mit etwa 15%iger Kalilauge zerfällt

[1]) Dissertation, München 1903, S. 38; Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1930, S. 161.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1037 (1932); Pharm. Ztg. **77**, Nr. 58, 750 (1932).

sie hauptsächlich in Kaffee- und Chinasäure. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen mit Chlorogensäure reduziert, ebenso Silbernitratlösung.

Vorversuche.

Bei der Ausarbeitung der Bestimmungsmethode versuchte ich, zunächst einmal mit reiner Chlorogensäure, deren Reinheit sorgfältigst durch Bestimmung des Smp., der spez. opt. Drehung und des Mol.-Gewichtes geprüft worden war, die vorhandenen Bestimmungsmöglichkeiten aufzufinden. Es wurde versucht, den Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösung, wie auch gegen ammoniakalische Ag-Lösung und die Jodanlagerung nach Hanuš zu ermitteln. (Nebenbei sei erwähnt, daß dabei erst nach etwa 48 Stunden die Jodaufnahme zum Stillstand zu kommen schien, und nach dieser Zeit genau 5 Atome Jod an 1 Mol. Chlorogensäure angelagert waren.) Alle diese Versuche erwiesen sich als ungeeignet und wurden abgebrochen. Es wurde dann versucht, die Chlorogensäure nach ihrer Ausfällung mit Pb- und Cu-Acetat in Form von $PbSO_4$ oder CuO zu erfassen. Auch diese Versuche mußten aufgegeben werden, weil die erhaltenen Werte keineswegs konstant ausfielen[1]), sodaß die Aufstellung eines Umrechnungsfaktors ausgeschlossen war. In der Erwägung, daß die Chlorogensäure doch vollständig in dem Metallniederschlag enthalten sein mußte, wurde nun dazu übergegangen, die Chlorogensäure aus ihrem Pb-Salz, das sich dazu am besten eignet, mit H_2S in Freiheit zu setzen und die so erhaltene freie Säure auf ihre Bestimmbarkeit zu prüfen. Hierfür kamen die Polarisation, Titration und Wägung des Eindampfrückstandes in Betracht. Erst in der so gewonnenen Lösung der freien Säure gelang es, sowohl nach der polarimetrischen als auch nach der titrimetrischen Methode fast theoretische Werte zu erhalten. Die Wägung des Eindampfrückstandes ergab zu niedrige Werte. Das ungenaue gravimetrische Verfahren wurde ausgeschieden, jedoch als wichtige Kontrolle für spätere Versuche am Kaffee selbst im Auge behalten. Der eben besprochene Versuch hatte gezeigt, daß es möglich ist, die Chlorogensäure über ihr Bleisalz quantitativ zu erfassen. Die Identifikation des Eindampfrückstandes mit Hilfe des Schmelzpunktes gelang nicht; es war nicht möglich, den Rückstand zur Krystallisation zu bringen. Es blieb nur eine glasige, gelbliche Masse zurück. Dagegen beweist die Übereinstimmung der auf zweierlei Weise in derselben Lösung gewonnenen Werte, daß es sich bei dem ermittelten Stoff nur um Chlorogensäure handeln kann.

Für die Untersuchungen am Kaffee waren jedoch erhebliche Schwierigkeiten zu befürchten. Da auch hier beabsichtigt war, die Chlorogensäure über ihr Pb-Salz zu isolieren, war mit großer Wahr-

[1]) Dasselbe fand E. v. Bibra, vergl. H. Trillich und H. Göckel, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **1**, 102 (1898).

scheinlichkeit damit zu rechnen, daß durch die Bleilösung Fremdstoffe mitgefällt wurden, und dadurch die Übereinstimmung der erwähnten Teilmethoden verhindert werden würde. Überraschenderweise traten die erwarteten Schwierigkeiten nicht auf; es wurde vielmehr Übereinstimmung der durch Polarisation und Titration erhaltenen Werte erzielt.

Das Verfahren — zunächst am Rohkaffee ausgeführt — gestaltete sich folgendermaßen:

Der feingemahlene Kaffee wurde mit 80%igem Alkohol völlig extrahiert, der Auszug mit Pb-Acetat gefällt und der abfiltrierte Niederschlag in wäßriger Suspension mit H_2S zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid, das jetzt die freie Säure enthielt, wurde zuerst in einem in hundertstel Grade geteilten Kreisgradapparat polarisiert; dann wurde ein aliquoter Teil mit 0,1 n-Natronlauge und Bromthymolblau als Indikator titriert.

Es wurden so in einer untersuchten Kaffeesorte 7,6—8,0%, in einer anderen 8,7—9,1% Chlorogensäure in der Trockenmasse gefunden.

Die Wägung des Eindampfrückstandes ergab um etwa 1% niedrigere Werte, was von vornherein auf Grund der Vorversuche mit der reinen Säure anzunehmen war. Anscheinend tritt beim Eindampfen geringe Zersetzung unter Abspaltung von flüchtigen Stoffen ein.

Bei Untersuchungen mit geröstetem Kaffee wurde in der gleichen Weise verfahren. Leider versagt jedoch die besprochene Methode hierbei, weil die bei der Röstung entstandenen braunen Karamelisierungsstoffe bis in die Endlösung durchgeschleppt werden und durch ihre Färbung die Messung des Lichtdrehungswinkels stark behindern. Immerhin läßt sich bei Verwendung einer starken Lichtquelle im Polarimeter ein leidlich erkennbarer Drehungswert ablesen. Vor allem ist die Titration durch die Färbung sehr unsicher gemacht, weil kein brauchbarer Umschlagspunkt erkennbar ist. Bei der polarimetrischen Teilbestimmung wurden in der einen Kaffeesorte etwa 1,5—2%, in einer anderen etwa 3% Chlorogensäure gefunden; bei der — wie bereits bemerkt — recht undeutlichen Titration ergaben sich zwischen 2—4% schwankende Werte. Es ist ersichtlich, daß die Chlorogensäure durch die Röstung erheblich abgebaut worden ist. Die dabei stattfindenden Zerfallsvorgänge sind nicht bekannt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Spaltung in Kaffee- und Chinasäure auftritt; wenigstens konnte in der zum Röstkaffee gehörigen Bleifällung Kaffeesäure festgestellt werden, nicht aber beim Rohkaffee. Da die Kaffeesäure ebenfalls durch Bleisalze gefällt wird, ist sie vor der Bestimmung der Chlorogensäure durch Ausäthern zu entfernen. Um wenigstens einen Anhalt für den wahren Chlorogensäuregehalt zu gewinnen, wurde versucht, die Chlorogensäure in der polarisierten Endlösung — nach vorheriger Entfernung der

gleichzeitig vorhandenen Kaffeesäure — nach alkalischer Spaltung nach C. Griebel[1]) in Form eines ihrer Spaltstücke, der Kaffeesäure, zu fassen. Dabei ergaben sich Werte von rund 35% und 45% Kaffeesäure (bezogen auf die polarimetrisch bestimmte Chlorogensäure) anstatt der berechneten Menge von 50%. Das spricht zwar für die wahrscheinliche Richtigkeit des polarimetrisch gefundenen Wertes; da jedoch keine Gewähr dafür besteht, daß die alkalische Spaltung quantitativ verläuft, erscheint es als sehr gewagt, sich auf den durch Polarisation gefundenen Wert allein zu verlassen. Bei diesen zweifelhaften Ergebnissen seien die Versuche am Röstkaffee hier nur als Vorversuche mitgeteilt.

Es interessierte weiterhin, festzustellen, ob die ausgearbeitete Methode auch für die Untersuchung solcher Kaffees brauchbar ist, bei denen der Chlorogensäuregehalt bereits vor der Röstung durch äußere Einwirkung verändert worden ist. Das ist angeblich bei dem nach einem Patentverfahren von Prof. Lendrich hergestellten „Idee-Kaffee", über den schon wiederholt in der Literatur gesprochen worden ist[2]), der Fall. Bei dem Lendrichschen Verfahren soll die Chlorogensäure unter Aufspaltung in Kaffee- und Chinasäure abgebaut werden. Ich führte die Vergleichsuntersuchungen mit einem Rio-Rohkaffee vor und nach der Behandlung nach Lendrich aus. Die Bestimmung der Chlorogensäure gelang bei beiden Versuchsreihen in gleicher Weise. Beidemal wurde ein Gehalt von etwa 9% Chlorogensäure in der Trockenmasse gefunden. Daraus geht gleichzeitig hervor, daß ein Rückgang an Chlorogensäure infolge der Behandlung nach Lendrich nicht eingetreten war. Für weiteren Vergleich wurde ein dem Handel entnommenes Päckchen „Idee-Kaffee" — also ein nach Lendrich vorbehandelter, gerösteter Kaffee — untersucht. Es wurde ein Gehalt von rund 3% Chlorogensäure in der Trockenmasse gefunden, ein Gehalt, der sich nur unwesentlich von dem des gewöhnlichen Röstkaffees (mit rund 2%) unterscheidet. Auch danach scheint ein Abbau an Chlorogensäure vor der Röstung nicht vorgelegen zu haben.

Übrigens erscheint — vom Standpunkt des Lebensmittelchemikers aus — die Frage, ob die Chlorogensäure durch das Lendrichsche Verfahren abgebaut wird oder nicht, als unwesentlich, da ja der Kaffee erst nach der Röstung genossen wird und offenbar die Chlorogensäure durch die Röstung sowieso größtenteils zerstört wird. Für die Beurteilung des zum Genuß bestimmten Röstkaffees ist es also gleichgültig, wie hoch der Chlorogensäuregehalt vor der Röstung war. Dafür könnte doch nur die nach der Röstung verbliebene Chlorogensäure maßgebend sein.

---

[1]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau 1930, S. 161.

[2]) A. Rinck und E. Kaempf, Pharm. Zentralhalle **72**, 690 (1931); C. Griebel, a. a. O.; W. Hoepfner, a. a. O.

Arbeitsmethode.

Man wägt 7—8 *g* des möglichst fein zerkleinerten Rohkaffees ab — von Röstkaffee sind 15—20 *g* erforderlich —, mischt mit feinem Quarzsand und extrahiert das Ganze zunächst mit etwa 70 *ccm* 80%igem Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler (Siedesteinchen!). Zwecks völliger Extraktion ist es jedoch nötig, den Rohkaffee noch weiter aufs feinste zu vermahlen. (Bei geröstetem Kaffee ist weitere Zerkleinerung nicht mehr erforderlich.) Man nimmt dazu die Hülse mit dem Kaffee vorsichtig aus dem Extraktionsvorstoß heraus, breitet den Inhalt in einer Schale aus, trocknet bei 50—70° und zerreibt das Kaffee-Sandgemisch in einer Reibschale aufs allerfeinste. Durch das Verreiben mit den scharfkantigen Sandsplitterchen wird das Zellgewebe des Kaffees weitgehend zerrissen und so der Einwirkung des Alkohols gut zugänglich gemacht. Die jetzt mehlfein zermahlene Substanz wird nun wieder mit der gleichen Menge grobkörnigem Seesand gemischt und mit frischem Alkohol erschöpfend ausgezogen, bis eine gesondert aufgefangene Probe keine Reaktion auf Chlorogensäure mehr zeigt (bei Zusatz von Pb-Acetatlösung darf kein gelber Niederschlag mehr entstehen; bei Zugabe von Ammoniak darf keine oder nur eine ganz schwache Gelbfärbung eintreten). Die Gesamtdauer der Extraktion beträgt etwa 6—8 Stunden. Die einzelnen Extrakte werden vereinigt, der Alkohol wird bis auf etwa 50 *ccm* abdestilliert. Zur Bindung des Fettes und Wachses werden 2 *g* festes Paraffin D.A.B., sowie 50 *ccm* Wasser zugegeben und zur endgültigen Entfernung des Alkohols wieder auf 50 *ccm* eingeengt. Der Kolben wird nun in kaltes Wasser gestellt und ruhig abkühlen gelassen, bis sich das Paraffin als fester Kuchen an der Oberfläche des Extraktes abgeschieden hat. Der Kuchen wird zerbrochen und die trübe Flüssigkeit mit Wasser quantitativ in einen 150 *ccm*-Meßkolben übergeführt; man füllt dann zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Diese Filtration erfordert etwas Geduld; ein klares Filtrat ist schwer zu erhalten, was jedoch nicht nötig ist. Vom Filtrat gibt man einen möglichst großen aliquoten Teil in ein Jenaer 400 *ccm*-Becherglas, fügt 20 *ccm* Alkohol und so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtvolumen etwa 200 *ccm* beträgt. Man erwärmt dann auf etwa 80—90° und fällt langsam mit 12—15 *ccm* einer 25%igen wäßrigen Bleiacetatlösung. Dabei fällt das Bleisalz der Chlorogensäure in groben, citronengelben Flocken aus. Man läßt 10 Minuten bei kleiner Flamme sieden und kühlt die Flüssigkeit durch Einstellen in Eiswasser möglichst rasch ab (durch das „Abschrecken" wird der Niederschlag, der Neigung zu kolloidaler Lösung zeigt, besser filtrierbar gemacht) und läßt 1 Stunde lang in einer Eis-Kältemischung stehen. Die eiskalte Flüssigkeit wird darauf durch ein glattes Filter auf weithalsigem Trichter filtriert; das Filter wird mehrmals mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat nur noch ganz schwache

Pb-Reaktion gibt. Der Trichter mit dem Niederschlag wird auf einen Philippsbecher gesetzt, das Filter durchstoßen und der Niederschlag mit wenig heißem Wasser möglichst vollständig vom Filter in den Philippsbecher gespült. Das Filter mit den Niederschlagsspuren wird aufgehoben. Man sehe zu, daß das Volumen dieser Niederschlagsaufschlämmung nicht viel mehr als 100 *ccm* beträgt, um zu langes, späteres Eindampfen zu vermeiden. In die abgekühlte Suspension wird H_2S bis zur völligen Sättigung eingeleitet, bis keine gelben Teilchen mehr zu sehen sind und das PbS sich rein schwarz und gut am Boden abgesetzt hat. Die überstehende Lösung muß bei rohem Kaffee farblos, höchstens blaßgelblich, bei geröstetem Kaffee dunkelgelb aussehen. Abfiltrieren: zur Gewinnung der auf dem ersten Filter zurückgebliebenen Niederschlagsspuren wird das Filter zerteilt und ebenfalls in kaltem Wasser mit H_2S behandelt; die dabei erhaltene Flüssigkeit dient als Waschflüssigkeit für den Pb-Niederschlag (dekantieren). Aus dem (farblosen und blanken) Filtrat wird der Schwefelwasserstoff durch Lüftung entfernt. Je nach dem Volumen des Filtrates füllt man auf 150 *ccm*, höchstens auf 200 *ccm* auf (wenn nötig auf Wasserbad einengen). Da der abzulesende Drehungswinkel nur klein ist, ist bei geringen Mengen Chlorogensäure, wie sie bei geröstetem Kaffee zu erwarten sind, zur Erzielung eines größeren Winkels Einengung auf 100 *ccm* vorzuziehen.

In der so erhaltenen Flüssigkeit werden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Polarisation im 200 *mm*-Rohr in einem in hundertstel Grade eingeteilten Kreisgradapparat. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]_D \cdot l}.$$

Es bedeutet:

c = Gramm opt. akt. Substanz in 100 *ccm* Polarisationslösung,
α = abgelesener Drehungswinkel in Kreisgraden,
$[\alpha]_D$ = spezifische Drehung der opt. akt. Substanz, hier: $= -33{,}1^0$,
l = Länge der Polarisationsröhre in *dm*.

2. Titration eines aliquoten Teiles mit 0,1 n-Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen Bromthymolblaulösung; die Titration ist beendet, wenn die Färbung der Lösung von Gelb nach Smaragdgrün mit bläulichem Stich umgeschlagen ist. Mol.-Gew. der Chlorogensäure $= 363{,}23$.

Die nach beiden Methoden unter Berücksichtigung der Verdünnungsverhältnisse erhaltenen Werte müssen übereinstimmen.

Im Röstkaffee läßt sich die Chlorogensäure aus dem obenerwähnten Grunde nur polarimetrisch bestimmen.

NB. Die wäßrigen Lösungen der Chlorogensäure werden leicht von Schimmelpilzen befallen; es empfiehlt sich daher, sie zur Aufbewahrung durch Zusatz von 1—2 Tropfen Chloroform zu konservieren.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Analysenmethode beschrieben, nach der sich die Chlorogensäure im Rohkaffee auf zweifache Weise, nämlich nach Isolierung über ihr Bleisalz auf polarimetrischem, wie auch auf titrimetrischem Wege — beides im selben Arbeitsgang — bestimmen läßt.

2. Es wurde gefunden, daß bei dem besprochenen Arbeitsgang andere als störend gefürchtete Stoffe nicht in Erscheinung treten.

3. An Chlorogensäure wurden in den untersuchten Rohkaffeeproben etwa 8—9% in der Trockenmasse gefunden.

---

25 Jahre „Eisenoxyd nach L. Brandt".

Von

Dr.-Ing. **Otto Goeke.**

[Eingegangen am 22. August 1933].

In diesem Herbst sind 25 Jahre vergangen, seit von Dr. L. Brandt chemisch reines Eisenoxyd zur Titerstellung für die Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung empfohlen wurde. In der Nr. 69 der Chem. Ztg. vom 26. August 1908 erschien die erste Mitteilung, welcher in den folgenden Nummern noch drei Fortsetzungen folgten[1]). Da die genannte Titersubstanz inzwischen in Deutschland wie im Ausland eine große Verbreitung gefunden hat, so verlohnt es sich wohl, aus dem erwähnten Anlaß auf die Entwicklung des Präparates etwas näher einzugehen.

Der Verfasser der erwähnten Arbeit bezweckte damit, an die Stelle der bis dahin vorherrschenden empirischen Titerstellungsmethoden ein wissenschaftliches Verfahren mittels eines reinen Präparates von konstantem Wirkungswert zu setzen, welches am ehesten geeignet schien, eine Übereinstimmung der Titer bei den verschiedenen Laboratorien der Eisenwerke wie des Erzhandels zu verbürgen. In der eisenhüttenchemischen Praxis waren damals als Titersubstanzen hauptsächlich sogenannte Normalerze im Gebrauch, Erze, deren Eisengehalt von verschiedenen Laboratorien mit guter Übereinstimmung festgestellt war. Mochte man dazu auch möglichst gleichmäßig zusammengesetzte Erze wählen, so war die Gleichmäßigkeit einer größeren Vorratsmenge doch nicht über jeden Zweifel erhaben. Ferner wurde noch Blumendraht verwendet, dessen Eisengehalt ebenfalls erst genau ermittelt werden mußte, was am zuverlässigsten nach Abzug sämtlicher genau bestimmten Verunreinigungen aus der Differenz geschah, da bei direkter Gehaltsbestimmung einer fast 100%igen Substanz mit einem verhältnismäßig

[1]) Chem. Ztg. **32**, 812, 830, 840, 851 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 703 (1909).

hohen Fehlerspielraum zu rechnen gewesen wäre. Überdies war das indirekte Verfahren auch mit erheblichem Aufwand an Arbeit und Substanz verbunden, da auf ziemlich viele mögliche Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen war und die genaue Bestimmung der in sehr kleinen Mengen vorhandenen Stoffe große Einwagen erforderte, sodaß z. B. von einem Drahtring von 100 *g* Gewicht nicht allzu viel für die Titerstellung übrig blieb, wenn man ihn doppelt von beiden Enden her analysierte. Ein erheblicher Faktor der Unsicherheit war ferner der selten fehlende Kupfergehalt, wie unten noch gezeigt werden wird.

Eine andere Titersubstanz, das Natriumoxalat nach Sörensen, kann zwar als chemisch reine Substanz gelten und liefert infolgedessen genaue Werte, ist jedoch nur in schwefelsaurer Lösung verwendbar und daher für die in salzsaurer Lösung erfolgende Erztitration nicht direkt maßgebend, da hier infolge einer Nebenwirkung des Permanganats auf die Salzsäure, welche durch entsprechende Zusätze zwar auf einen geringen Betrag zurückgedrängt, aber nicht völlig aufgehoben wird, ein kleiner Mehrverbrauch stattfindet, welcher je nach der persönlichen Arbeitsweise sogar individuell etwas schwankt und eine Titerstellung unter genau gleichen Bedingungen, also mit einem Eisenpräparat in salzsaurer Lösung nach vorheriger Reduktion, erforderlich macht. Das ebenfalls empfohlene Elektrolyteisen fiel nach eingehender Untersuchung von A. Skrabal[1]) zunächst kohlenstoffhaltig aus und war nur nach elektrolytischer Übertragung auf eine zweite Elektrode verwendbar; es mußte nach dieser langwierigen Darstellung direkt von der Platinelektrode in Schwefelsäure gelöst und titriert werden, eignete sich daher nicht zur regelmäßigen Kontrolle. Bei Verwendung von Salzsäure bekam die Lösung ferner leicht einen störenden Platingehalt.

Der erwähnte Mehrverbrauch bei Titration in salzsaurer Lösung wurde damals von dieser oder jener Seite noch bestritten, bei anderen Autoren bestanden Meinungsverschiedenheiten über seine Größe; die Arbeit von Brandt enthält daher eine experimentelle Prüfung dieser Frage durch eingehende Untersuchung der verschiedenen, für Titerzwecke vorgeschlagenen Präparate, meist Salzen der Oxalsäure, mit dem Ergebnis, daß auch das reinste und zuverlässigste dieser Präparate, das Natriumoxalat, für die salzsaure Lösung einen etwas zu hohen Titer ergibt, da der Mehrverbrauch bei der Titration in salzsaurer Lösung bestätigt werden mußte. Es war daher ein reines Präparat zu wählen, welches unter den gleichen Bedingungen wie die zu untersuchenden Erze, d. h. nach vorheriger Reduktion mit Zinnchlorür und Zerstörung des Zinnchlorürüberschusses durch Quecksilberchlorid mit Permanganat titriert werden konnte. Ferner mußte es ein Körper sein, der ohne besondere Schwierigkeiten,

[1]) Diese Ztschrft. **42**, 395 (1903).

wie sie z. B. bei der reinen Oxalsäure bestehen, genau abgewogen werden kann. Die Wahl fiel auf Eisenoxyd, welches bei geeigneter Darstellung die erforderlichen Eigenschaften besitzt und für dessen völlige Reinigung das bekannte Ätherverfahren von J. W. Rothe[1]) nutzbar gemacht werden sollte, welches in stark salzsaurer Lösung eine glatte Trennung der Ferrisalze von den meisten Verunreinigungen durch Ausschüttelung mit Äther ermöglicht. Da einige wenige Metalle, wie Kupfer und Zinn ebenfalls in die ätherische Lösung gehen, mußte das Verfahren noch durch eine Reinigung mittels Schwefelwasserstoffs ergänzt werden. Die Äthermethode war schon einige Jahre vorher von H. Wdowiszewsky[2]) zur Reinigung von Eisenlösungen behufs Herstellung von Titerpräparaten benutzt worden, Wdowiszewsky war jedoch auf halbem Wege stehen geblieben und hatte durch Fällen der Lösung mit Ammoniak und Trocknen des erhaltenen Niederschlages ein hydroxydhaltiges Präparat erhalten, dessen Wassergehalt vor jeder Titerstellung durch Glühen bestimmt werden sollte. Der Nachteil dieses Verfahrens lag nicht nur in seiner Umständlichkeit, wodurch an sich schon bei vermehrter Arbeit die Genauigkeit durch Einschaltung neuer Fehlerquellen vermindert wurde; als besonders störend wurde vielmehr die hygroskopische Beschaffenheit des noch wasserhaltigen Produktes empfunden, welche einer bequemen und genauen Einwage sehr im Wege stand. Die bekannte schlechte Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit des Eisenhydroxydniederschlages erschwerte außerdem die Darstellung einigermaßen größerer Mengen ungemein; das von Wdowiszewsky empfohlene Auswaschen durch bloßes Dekantieren barg die Gefahr der Verflüchtigung von Eisenchlorid aus der Glühprobe durch zurückgehaltenes Chlorammonium und demnach eines zu hohen Eisengehaltes in der zur Titration verwendeten Probe in sich. Es war daher unbedingt erforderlich, nicht nur den letzten Schritt zu tun und wasserfreies Oxyd darzustellen, sondern auch das Verfahren der Ammoniakfällung überhaupt zu verlassen, um auf anderem Wege die Herstellung größerer Mengen zu ermöglichen.

Zur Darstellung des Eisenoxyds nach Brandt konnte man nun beispielsweise von einem weichen Flußeisen oder von einem käuflichen Oxyd ausgehen. Die salzsaure Lösung des ersteren kann sogleich nach hinreichender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Das Filtrat wird eingedampft, mit Salpetersäure oxydiert, zur Trockne verdampft, wiederholt mit konz. Salzsäure abgeraucht und in stark salzsaurer Lösung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Extrakte werden nach völliger Entfernung des Äthers wieder gelöst, mit Salpetersäure wiederholt zur Trockne verdampft und bis zur Gewichts-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 809 (1901).
[2]) Stahl u. Eisen **21**, 816 (1901); vergl. diese Ztschrft. **42**, 183 (1903).

konstanz geglüht. Neben diesem Nitratverfahren wurde in einer zweiten Abhandlung 1916[1]) ein Verfahren beschrieben, nach welchem das mit Äther extrahierte Eisen, das nach Entfernung der letzten Ätherreste bei erhöhter Temperatur bereits zur Hälfte in Ferrosalz übergegangen ist, durch Schwefeldioxyd völlig zu Ferrochlorid reduziert und sodann aus schwach salzsaurer Lösung als Ferrooxalat gefällt und durch mäßiges Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt wird. In dieser neueren Abhandlung wurden auch zwei unbedeutende Mängel beseitigt, welche die erste Beschreibung noch enthielt: Brandt hatte nämlich, obwohl er selbst von weichem Eisen ausgegangen war, unvorsichtigerweise nebenbei bemerkt, man könne jede beliebige Eisensorte benutzen, da ja alle Verunreinigungen durch die angewendeten Reinigungsmethoden vollständig entfernt würden; die über die Ätherextraktion nach Rothe bereits vorliegenden eingehenden Untersuchungen schienen einen solchen Schluß zu rechtfertigen. Diese bezogen sich jedoch nur auf die metallischen Beimengungen; erst nachher wurde bekannt, daß Phosphorsäure teilweise in den Äther übergeht. Danach mußte als Ausgangsmaterial ein möglichst P-armes Eisen gewählt werden, was ja keinerlei Schwierigkeiten machte. Noch leichter war der andere Fehler zu beseitigen: Die anfangs zum Glühen empfohlene Platinschale kann, namentlich, wenn sie bereits etwas rauh ist, Spuren von Platin an das Eisenoxyd abgeben, die beim Titrieren störend wirken können. Nach Ersatz der Platinschale durch eine Quarzschale war auch diesem Übelstand abgeholfen. So konnte die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker[2]) 1914 das Präparat nach eingehender Prüfung als z. Z. beste Titersubstanz für den genannten Spezialzweck erklären. Gleichzeitig wurde von dieser Kommission die fabrikmäßige Herstellung durch die Firma E. Merck, Darmstadt, veranlaßt, da Brandt in dieser Richtung keine Schritte unternommen, sondern in erster Linie an Selbstdarstellung des Präparates durch die analytischen Laboratorien gedacht hatte. Es bürgerte sich seitdem immer mehr ein und ist wohl jetzt in jedem deutschen Eisenhüttenlaboratorium anzutreffen; auch ins Ausland hat es seinen Weg gefunden. Neben der Verwendung zur Titerstellung wird es auch gern als Ausgangsmaterial für metallurgische Untersuchungen benutzt, wenn es darauf ankommt, gewisse Eigenschaften und Vorgänge an reinem Eisen zu studieren, welches durch Reduktion aus dem Oxyd zu gewinnen ist.

In neuerer Zeit hat sich noch eine andere Möglichkeit zur Darstellung reinen Eisenoxydes dadurch ergeben, daß das Eisencarbonyl leichter zugänglich geworden ist. Da diese flüchtige Eisenverbindung eine elegante Trennung des Eisens von allen Verunreinigungen ermöglicht — die

[1]) L. Brandt, Chem. Ztg. **40**, 605, 631 (1916).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 512 (1913); **27**, 9 (1914). Chem. Ztg. **38**, 1006 (1914); vergl. diese Ztschrft. **53**, 447 (1914).

ebenfalls flüchtige Carbonylverbindungen bildenden Metalle Nickel und Kobalt lassen sich durch geeignete Auswahl leicht ausschalten oder durch Fraktionieren der Carbonylverbindungen trennen — so arbeitete Brandt auch auf dieser Grundlage ein Verfahren zur Darstellung von reinem, zur Titerstellung geeigneten Eisenoxyd aus, welches bisher nur durch die Auslegung der 1928 von der Vereinigte Stahlwerke A.-G. eingereichten Patentanmeldung V 24 522 IV b/12 n veröffentlicht wurde. Zwar war schon vorher durch Verbrennung des verdünnten Carbonyldampfes Eisenoxyd für Farbzwecke gewonnen worden, dies war jedoch wegen der auf diesem Wege entstehenden zu feinen Verteilung und der dadurch bedingten Hygroskopizität für Titerzwecke weniger geeignet als das nach Brandts Verfahren gewonnene Präparat, über welches noch an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll.

Die Arbeit von Brandt aus dem Jahre 1908 enthielt noch eine andere bemerkenswerte Mitteilung, es wurde darin erstmalig die „negative Wirkung des Kupfers" bei der Eisentitration festgestellt[1]). Vorher hatten einige Autoren, namentlich bei Titerstellungen mit Blumendraht und dergl., den Kupfergehalt mit dem Betrage der äquivalenten Eisenmenge, d. h. mit $^8/_9$ seines Wertes, in Rechnung gestellt, im allgemeinen aber hatte man das in Eisenerzen häufig vorkommende Metall bisher bei der Eisenbestimmung meist unbeachtet gelassen, anscheinend ohne daß dadurch Fehler entstanden. Die analytische Praxis schien also für eine Wirkungslosigkeit des Kupfers zu sprechen, und dieses immerhin auffallende Ergebnis hatte auch die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einer kurz vorher erschienenen Arbeit bestätigt. Brandt hingegen stellte eine gewisse Unsicherheit fest; zwar fand er das Kupfer ebenfalls in der Mehrzahl der Fälle wirkungslos, in einigen Fällen aber zeigte sich merkwürdigerweise ein zu niedriges Resultat, während man eher ein zu hohes erwarten sollte. Denn das zunächst vorhandene Cuprisalz wird bei der Behandlung mit Zinnchlorür genau so zur Cuproverbindung reduziert wie das Ferri- zum Ferrosalz; das Cuprosalz wiederum kann ebenfalls durch Permanganat oxydiert werden und läßt daher zunächst einen Mehrverbrauch, also einen Fehler in positiver Richtung, erwarten; da es sich jedoch auch sehr leicht an der Luft oxydiert, so erscheint das Ausbleiben dieses Fehlers erklärlich. Daß aber auch ein Fehler in negativer Richtung entstehen kann, war eine neue und außerordentlich auffallende Erscheinung, die sich nur durch gewisse Wirkungen katalytischer Art, durch eine sogenannte „induzierte Reaktion" erklären ließ, indem die sonst langsam verlaufende Reaktion Ferrosalz—Sauerstoff durch die Reaktion Cuprosalz—Sauerstoff beschleunigt wurde. Diese bis dahin unbekannte Wirkung des Kupfers wurde auch sogleich

[1]) a. a. O. S. 831; vergl. diese Ztschrft. **48**, 704 (1909).

nach Erscheinen der Arbeit durch eine Zuschrift von K. Schröder[1]) bestätigt, welcher ähnliche Beobachtungen gemacht hatte. Im übrigen aber fanden sich nur vereinzelte Bestätigungen, die meisten Chemiker fanden das Kupfer wirkungslos. Unter zwei Kommissionen von sieben und elf Chemikern war aber doch in jedem Fall wenigstens ein Mitglied, dessen Beobachtungen für die neue Erscheinung sprachen. Brandt[2]) brachte später noch einige Beispiele, wo er, allerdings bei der von ihm vervollkommneten Bichromatmethode (Rotgrünmethode), Verlustwirkungen bis zu 1 *ccm* der benutzten Bichromatlösung üblicher Stärke erhalten hatte: bei Wiederholung der gleichen Versuche an einem anderen Ort war die Wirkung jedoch kaum halb so groß[3]). Die Erscheinung blieb daher lange Zeit in Dunkel gehüllt, bis Brandt selbst 11 Jahre nach der ersten Veröffentlichung die Aufklärung brachte[4]): Die Eisenbestimmung nach Kessler-Reinhardt wird in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, die verschiedenen Vorschriften geben 1—2½ *l* Wasser an, und zwar verwendet man Leitungswasser, welches wohl überall hierfür brauchbar ist. Brandt titrierte nun Eisenlösungen teils mit, teils ohne Kupferzusatz unter Anwendung sauerstoffgesättigten Wassers: Reine Eisenlösungen wurden dadurch nicht beeinflußt, das Eisenchlorür wird während der Reaktionsdauer von dem gelösten Sauerstoff nicht merklich angegriffen. Bei Gegenwart gewisser Kupfermengen entstanden jedoch Fehlbeträge bis zu etwa 3 *ccm* der üblichen Permanganatlösung. Dadurch erklärte sich mit einem Schlag die bisher so auffallende Unregelmäßigkeit der Erscheinung, da sie abhängig von der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs ist und daher an verschiedenen Orten in ungleichem Maß auftritt. Außerdem wird sie natürlich auch durch die angewendete Wassermenge beeinflußt, da diese nach den obigen Vorschriften so verschieden sein kann.

Der früher umstrittene, in der besprochenen Arbeit bestätigte Mehrverbrauch an Permanganat in salzsaurer Lösung war noch später Gegenstand einer Erörterung, als R. Schwarz und B. Rolfes[5]) im Kieselsäurehydrosol ein Mittel zur völligen Beseitigung dieses Mehrverbrauches gefunden zu haben glaubten. In mehreren Arbeiten konnte Brandt[6]) die Irrtümlichkeit dieser Ansicht nachweisen und damit die völlige Wirkungslosigkeit des angegebenen Mittels dartun.

[1]) Chem. Ztg. **32**, 907 (1908) und Ztschrft. f. öffentl. Chem. **14**, 477 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 704 (1909).

[2]) Diese Ztschrft. **53**, 12 (1914).

[3]) Diese Ztschrft. **53**, 15 (1914).

[4]) Chem. Ztg. **43**, 394 (1919); vergl. diese Ztschrft. **69**, 128 (1926).

[5]) Chem. Ztg. **43**, 51, 499 (1919). Stahl u. Eisen **39**, 388 (1919). Chem. Ztg. **44**, 310 (1920); vergl. diese Ztschrft. **69**, 127 (1926).

[6]) Chem. Ztg. **43**, 373, 394 (1919); **44**, 682 (1920). Diese Ztschrft. **62**, 417 (1923).

Zur quantitativen Bestimmung des Zinns mittels Fällung als Stannosulfid.

Von

Benedikt Linke und **Heinrich Preissecker.**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

[Eingegangen am 15. Juli 1933.]

Gelegentlich der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure machten wir die Beobachtung, daß beim Entfernen des Zinns mittels Schwefelwasserstoffs dieses bei Einhaltung einer gewissen Salzsäurekonzentration stets als schwarzes Stannosulfid gefällt werden kann.

Die Fällung des Zinns in einer salzsauren Lösung von bestimmter Konzentration ist nicht nur beim organisch-präparativen Arbeiten von Vorteil, sondern eignet sich auch zu einer Verbesserung der quantitativen Fällung von Zinn als Sulfid. Die Arbeitsweise hat Ähnlichkeit mit der von G. Vortmann und A. Metzl[1]) vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung des Antimons als schwarzes Antimontrisulfid, und zwar in bezug auf Farbe des Niederschlages und Einhaltung einer bestimmten, bei Zinn selbstverständlich geringeren, Salzsäurekonzentration; gleichfalls gemeinsam ist ihr die leichte Filtrier- und gute Waschbarkeit des Niederschlages mit Wasser ohne die geringste Hydrosolbildung. Dadurch werden die Bedenken von F. Henz[2]) gegen die Fällung des Zinns als Sulfid beseitigt.

Arbeitsvorschrift: Etwa 0,3 *g* Zinn, in Form von Spänen, werden in einem Erlenmeyerkolben in 12 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung fügt man allmählich etwa 0,1 *g* reines Magnesium, in Form von Grieß, hinzu zwecks vollständiger Reduktion des Zinns zur zweiwertigen Form. Der Kolben wird mit einem Bunsenventil versehen; die anfangs stürmische Reaktion wird durch Kühlung gemäßigt, worauf man nötigenfalls mit kleiner Flamme bis zur vollständigen Lösung des Magnesiums erwärmt. Hierauf setzt man 350 *ccm* heißes Wasser hinzu, stellt den Erlenmeyerkolben auf ein siedendes Wasserbad und leitet einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Der entstehende Niederschlag färbt sich rasch dunkel und wird nach einigem Schütteln schwarz; die Fällung ist nach 10 Minuten beendet. Der sich rasch absetzende Niederschlag wird

[1]) Diese Ztschrft. **44**, 526 (1905).
[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **37**, 39 (1903).

durch Umschwenken des Kolbens aufgewirbelt und durch ein Weißbandfilter filtriert: der allenfalls anfangs trüb durchlaufende Teil des Filtrates wird nochmals durch dasselbe Filter gegossen. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zur Halogenfreiheit gewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Zinndioxyd gewogen.

Trotzdem sich bei der Fällung nur sehr geringe Mengen Schwefel ausscheiden, kann das Zinn nicht als Sulfid gewogen werden, da auch ein Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom zwecks Bestimmung als Metallsulfid, wie L. Moser und E. Neusser[1]) feststellten, bei Zinn nicht anwendbar ist.

Von der Vollständigkeit der Fällung kann man sich durch neuerliches Einleiten von Schwefelwasserstoff ins Filtrat überzeugen.

Hat man das Zinn in einer salzsauren Lösung von unbekannter Konzentration zu bestimmen, so neutralisiert man die Lösung mit festem Kalium- oder Natriumcarbonat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Hierauf fügt man 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und arbeitet nach obiger Vorschrift weiter.

Beleganalysen:

Fällung des Zinns					
a) mit Schwefelwasserstoff			b) mit Ammonnitrat nach J. Löwenthal[2])		
Einwage Zinn	Auswage Zinndioxyd	% Zinn	Einwage Zinn	Auswage Zinndioxyd	% Zinn
0,2673	0,3383	99,69	0,2937	0,3722	99,82
0,2864	0,3626	99,72	0,2783	0,3527	99,83

Herrn Prof. Dr. M. J. Stritar sagen wir unseren herzlichsten Dank für sein großes Entgegenkommen.

[1]) Chem. Ztg. **47**, 582 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 306 (1923).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **56**, 366 (1852); vergl. diese Ztschrft. **58**, 268 (1919).

Ein neuer Typus einer Meßspritze für analytische Zwecke.

Von

Gustaf Ljunggren.

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut zu Lund.
(Direktor: Prof. E. M. P. Widmark.)

[Eingegangen am 13. Mai 1933.]

In der analytischen Chemie hat man zum exakten Abmessen von Flüssigkeitsvolumen seit altersher Pipetten und Büretten verwendet. Die Genauigkeit, mit der das abgemessene Volumen bestimmt werden kann, ist bedingt u. a. durch die Meniskenablesung und die Fehler, die hierbei entstehen können, sowie durch die Größe der Unregelmäßigkeiten beim Ablassen der abgemessenen Flüssigkeitsmenge aus dem Meßgefäß. Hier spielen die Viscosität und die Oberflächenspannung, die Zeit für das Ausfließen u. a. eine große Rolle. Über die zweckmäßigste Konstruktion eines Meßinstrumentes sowie über die Einzelheiten, die man einhalten muß, um bei guter Übung gute Resultate zu erzielen, ist eine reichhaltige Literatur erschienen.

In der Medizin hat man zur Dosierung von Flüssigkeitsmengen, gleichfalls seit altersher, für viele Fälle ein anderes Prinzip benutzt, nämlich Spritzen vom Rekordtypus. Daß diese in der chemischen Analyse nicht zur Verwendung gelangt sind, dürfte seinen Grund hauptsächlich darin gehabt haben, daß es nur wenige Fälle gibt, wo sie mit ihren Metallteilen verwendet werden können, ohne angegriffen zu werden und so eine Verunreinigung der Lösung zu verursachen. Indessen hat sich die Technik beim Präzisionsschleifen von Glas in hohem Grade entwickelt, und seit einigen Jahren sind zu billigem Preis Spritzen auf den Markt gelangt, die ganz aus Glas und mit großer Präzision angefertigt sind.

In der Chemie hat man zuerst bei mikrochemischen Arbeiten Spritzen zum Abmessen von Flüssigkeitsvolumen benutzt, und gerade hier waren ja auch die Schwierigkeiten, hinlängliche Genauigkeit mit den kleinen, hier in Frage kommenden Volumen zu erreichen, am größten. J. W. Trevan[1]) hat eine Mikrometerspritze beschrieben, bei der der Kolben in der Spritze an einer gewöhnlichen Mikrometerschraube befestigt war und mit dieser getrieben wurde. Sie diente hauptsächlich zum Abmessen von sehr kleinen Flüssigkeitsvolumen.

Neuerlich haben A. Krogh und A. B. Keys[2]) diese Spritze verbessert und eine Spritzenpipette konstruiert, die mehrere Vorteile aufweist. Die Spritze ist aus Glas verfertigt. An ihr ist mittels eines Metall-

[1]) Biochem. Journ. **19**, 1111 (1925).

[2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 2436; vergl. diese Ztschrft. **90**, 296 (1932).

stativs eine Anschlagschraube befestigt, die stellbar ist. Unten an der Spritze wird eine feine Spitze aufgesetzt, entweder eine Kanüle aus rostfreiem Stahl von etwa 5—6 *cm* Länge und mit einem Durchmesser von 0,80—0,90 *mm* oder eine Glascapillare, die mit de Khotinskys Zement befestigt wird. Für die Benutzung wird die Spritze zuerst zwei oder mehrere Male gefüllt und entleert, um alle Luftblasen zu entfernen. Die Spritze wird gefüllt, bis der Kolben an die Anschlagschraube stößt, worauf die Nadel langsam aus der Flüssigkeit herausgenommen wird. Die Spritze wird in vertikaler Stellung gehalten und entleert, indem der Kolben mit der Hand mit gleichmäßiger Bewegung nach unten gedrückt wird. Hierbei kann die Spritze in die Flüssigkeit eingetaucht werden. Gute Resultate werden erzielt, wenn der Tropfen, der an der Spitze hängenbleibt, durch Berühren der Gefäßwand entfernt wird.

Die Genauigkeit beim Auswägen von Volumen zwischen 1 und 2 *ccm* wird zu $\pm$ 0,0001 *ccm* angegeben.

Im hiesigen Institut sind seit einigen Jahren Spritzenpipetten von käuflichen Typen sowie mit Anschlagschraube versehene zu verschiedenen Spezialzwecken in Gebrauch gewesen. Diese hatten indessen mehrere Nachteile. Erstens können sie nicht direkt gefüllt werden: da sie ein gewisses totes Volumen enthalten, muß die Flüssigkeit vielmehr zuerst aufgesaugt werden, worauf die Spritze umgekehrt und die Flüssigkeit wieder ausgespritzt werden muß. Dieser Vorgang muß gleichwie bei der Benutzung der Konstruktion von Krogh und Keys wiederholt werden, bis alle Luftblasen ausgetrieben sind, und kann bei vielen Flüssigkeiten beschwerlich sein. Ferner muß die Lösung einem offenen Gefäß entnommen werden, aber nicht alle Lösungen dürfen dem Einfluß der Luft ausgesetzt werden. Die Spritze muß gleichförmig entleert werden, wenn reproduzierbare Resultate erhalten werden sollen. Da Schwierigkeiten bestehen, die untere Kolbenfläche gegen die Spritze flach zu schleifen, zeigt es sich bei allen geprüften Spritzen, daß verschiedene Werte erhalten werden, wenn der Kolben nicht in genau gleicher Lage gehalten, sondern gedreht wird.

Im folgenden wird eine modifizierte Form dieser Spritzenpipetten sowie eine neue Anwendung derselben vorgelegt.

Die Spritzenpipette selbst ist insofern geändert, als sie oben mit einer schalenförmigen Erweiterung versehen ist, ferner ist der Kolben in der Spritze hohl, sowie oben mit zwei gleichfalls hohlen Steuerarmen aus Glas versehen. Durch die Steuerarme kann Quecksilber in den Kolben gefüllt werden, wodurch dieser größere Schwere bekommt. Die Steuerarme können mit Befestigungsstellen für Spiralfedern versehen werden. Der Kolbenkopf ist nicht flach, sondern gewölbt und endigt in einer massiven Spitze. Der Kolben in der Spritze wird in seiner Lage

fixiert, indem seine Steuerarme in zwei Nuten in einem cylindrischen Metallstativ laufen, das am Flaschenhals befestigt ist. Dieses Stativ ist unten mit Aussparungen versehen, um die Spritze beobachten und feststellen zu können, daß in ihr keine Luftblasen vorhanden sind. Oben ist das Metallstativ mit einer Mikrometerschraube versehen, die abnehmbar ist und in ihrer Lage mittels dreier Flügelschrauben befestigt und fixiert werden kann. Die Mikrometerschraube selbst ist unten mit einer

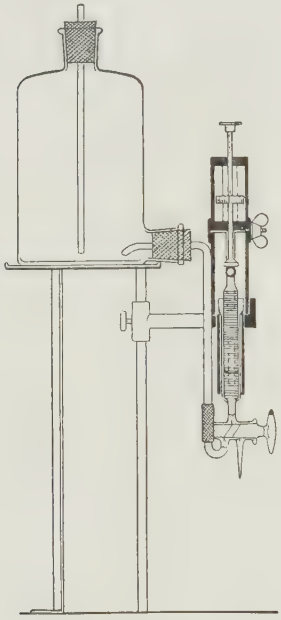


Abb. 25.

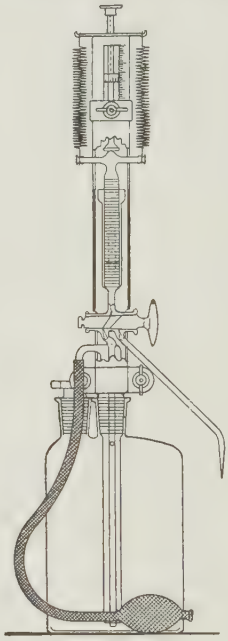


Abb. 26.

eben geschliffenen Metallplatte versehen. Mit Hinsicht auf die gewünschte Genauigkeit kann die Mikrometerschraube verschieden ausgeführt werden.

Die Anordnung mit einer Spitze am Kolbenkopf, die gegen die ebene Fläche der Mikrometerschraube gepreßt wird, ermöglicht ein exaktes Fixieren der Lage des Kolbens in der Höhe.

An der Spritze ist unten ein Zweiweghahn angeschmolzen, durch den die Spritze mit einer Vorratsflasche gleich einer gewöhnlichen Bürette in Verbindung gebracht werden kann; dies geschieht an dieser Flasche zentral in der Verlängerung des Halses. Am Zweiweghahn ist überdies ein Ablaufrohr mit Spitze angebracht. In einer anderen Ausführung ist der Zweiweghahn durch zwei Hähne mit einfacher Bohrung ersetzt, da die Hähne mit Doppelbohrung schneller undicht werden. Die nähere Ausführung ergibt sich aus den Abb. 25 und 26.

Das Füllen der Meßspritze.

Das Inordnungstellen der Spritze ist sehr einfach. Die Mikrometerschraube und der Kolben in der Spritze werden herausgenommen. Die Flüssigkeit in der Vorratlösung wird dann hinaufgepreßt, sodaß sie in der schalenförmigen Erweiterung der Spritze steht. Darauf wird der Zweiweghahn geschlossen und der Kolben vorsichtig in seine Lage gebracht. Irgendwelche Schwierigkeiten, eine Bildung von Luftblasen unter der ebengeschliffenen Fläche des Kolbens zu verhindern, bestehen nicht. Der Spritzkolben wird etwas schief eingeführt, und ein unbedeutendes Klopfen an den Kolben entfernt alle Luftblasen. Dann wird der Hahn umgedreht, sodaß die Spritze mit dem Ablaufrohr in Verbindung steht, und der Kolben sinkt zufolge seiner eigenen Schwere herunter, wobei alle Blasen, die im Ablaufrohr vorhanden sein können, herausgepreßt werden. Dann wird die Mikrometerschraube in ihrer Lage befestigt; da das System nun geschlossen ist, können keine weiteren Luftblasen in die Spritze hineingelangen.

Die Verwendung als automatische Pipette.

In dieser Weise aptiert, kann die Meßspritze direkt als automatische Pipette verwendet werden. Wenn in der Vorratsflasche ein schwacher Überdruck erzeugt wird, entweder durch Anschluß an eine Druckleitung oder mittels eines Kautschukballons, wird der Kolben, wenn er durch den Hahn mit der Flasche in Verbindung gesetzt wird, in eine gewisse Lage hinaufgepreßt, deren Höhe durch die Einstellung der Mikrometerschraube bestimmt wird. Durch Umdrehen des Hahns preßt der Kolben dann infolge seiner eigenen Schwere die Flüssigkeit durch die Capillare heraus. Sind der Durchmesser der Capillare und das Gewicht des Kolbens, das durch verschiedene einzufüllende Mengen Quecksilber variiert werden kann, richtig bemessen, so fließt die Flüssigkeit in schnellem Strom aus und der Strahl wird plötzlich abgebrochen, was zur Folge hat, daß an der Spitze der Capillare keine Tropfenbildung entsteht, wenn die Flüssigkeit ausgepreßt wird. Die Spritze wird jedesmal vollkommen gleichmäßig entleert. Die Prüfung verschiedener Capillaren hat ergeben, daß ein innerer Durchmesser von 0,5 *mm* am zweckmäßigsten ist. Bei geringerem Durchmesser kann es zu Tropfenbildung kommen, bei größerem erhält man keine gleichmäßigen Werte.

Da sowohl das Entleeren wie das Füllen vollständig automatisch geschieht, beschränkt sich die ganze Prozedur beim Abmessen eines gewissen Flüssigkeitsvolumens, nachdem die Mikrometerschraube auf den dem zu entnehmenden Flüssigkeitsvolumen entsprechenden Skalenstrich eingestellt worden ist, auf zwei Umdrehungen des Hahns beim Füllen, bezw. beim Entleeren der Spritze. Die erhaltene Genauigkeit beruht anscheinend auf der Genauigkeit, mit welcher der Schliff aus-

geführt ist. Im folgenden werden einige Auswägungen mitgeteilt, welche mit verschiedenen von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach in Thüringen, hergestellten Modellapparaten ausgeführt wurden.

Auswage *g*	Abweichung vom Mittelwert *mg*	
	Tabelle I.	
1,16839	+ 0,02	
1,16865	+ 0,28	
1,16816	— 0,21	
1,16841	+ 0,04	
1,16829	— 0,08	
1,16802	— 0,35	
1,16883	+ 0,46	
1,16821	— 0,16	
Mittel 1,16837		Mittlerer Fehler 0,26 *mg*
	Tabelle II.	
2,21113	+ 0,28	
2,21056	— 0,29	
2,21056	— 0,29	
2,21094	+ 0,09	
2,21094	+ 0,09	
2,21094	+ 0,09	
2,21087	+ 0,02	
Mittel 2,21085		Mittlerer Fehler 0,21 *mg*
	Tabelle III.	
3,26428	+ 0,18	
3,26391	— 0,19	
3,26415	+ 0.05	
3,26398	— 0,12	
3,26416	+ 0,06	
Mittel 3,26410		Mittlerer Fehler 0,15 *mg*
	Tabelle IV.	
2,68330	— 0,03	
2,68326	— 0,07	
2,68334	+ 0,01	
2,68334	+ 0,01	
2,68330	— 0,03	
2,68341	+ 0,08	
Mittel 2,68333		Mittlerer Fehler 0,05 *mg*.

Wie hieraus hervorgeht, liegen die Fehler eigentlich innerhalb der Wägungsfehler. In der Tat ist die Genauigkeit, die gerade durch die gleichförmige automatische Wirkungsweise erreicht wird, größer als sie bei gewöhnlichen analytischen Arbeiten erforderlich ist. Es muß jedoch bemerkt werden, daß man auf die immer vorhandene Leckage im Schliff Rücksicht nehmen muß, wenn man die durch die Meßspritze erhältliche Genauigkeit besonders ausnutzen will. Mit der kurzen Dauer der Ausleerungen, etwa 5 Sekunden, entstehen jedoch bei der jetzigen Ausführung keine nennenswerten Variationen zwischen den verschiedenen Auspipettierungen. Wenn aber eine bestimmte Zeit zwischen zwei Auspipettierungen verfließt, muß auf die Leckage im Schliff während dieser Zeit Rücksicht genommen werden, da die Oberfläche der Flüssigkeit in der Capillaröffnung sich etwas verändert (bei längerer Zeit, bis 15 Min., Tropfenbildung). Bei Abmessungen mit wirklich großer Genauigkeit muß daher die Spritze unmittelbar vor der Abmessung erst einmal geleert werden. Begnügt man sich jedoch mit einer Genauigkeit von etwa $1^0/_{00}$, welche in den meisten Fällen ausreichend ist, so brauchen keine anderen Vorsichtsmaßnahmen getroffen zu werden als ein Abstreichen eines etwa entstandenen Tropfens, und die Einfachheit im Verfahren kann ausgenutzt werden.

Handelt es sich um Serienanalysen, so kann man in dieser Weise etwa zehn Abmessungen in der Minute ausführen und mit einem Verfahren, das so einfach ist, daß es von jedermann ohne vorherige Übung durchgeführt werden kann, da keine Ablesungen erforderlich sind. Besonders für Betriebslaboratorien, verschiedene analytische Laboratorien usw. können hierdurch Arbeits- und Zeitersparungen erzielt werden. Weiter eignet sich der Apparat zum Füllen von Ampullen u. ä.

Aber auch, wenn es sich um einzelne Bestimmungen handelt, hat diese neue Meßspritze mehrere Vorteile. Ein Nachfließen, worauf bei gewöhnlichen Pipetten immer besondere Rücksicht genommen werden muß, findet hier nicht statt; man ist daher von der Viscosität der Lösung unabhängig. Da das ganze System geschlossen ist, ist es auch zum Abmessen von flüchtigen oder solchen Flüssigkeiten geeignet, die nicht der Luft ausgesetzt werden dürfen, und es kann auch Sicherheitspipetten ersetzen, wenn es sich um das Abmessen von giftigen Flüssigkeiten handelt. Da der Apparat mit einem Normalschliff versehen ist, kann die Meßspritze leicht für verschiedene Größen von Vorratsflaschen aptiert und die Spritze gegen solche mit verschiedenem Gehalt (1, 3, 5 und 10 *ccm*) je nach der erforderlichen Menge ausgetauscht werden. Die Genauigkeit, die erhalten wird, ist offenbar vom Gesamtvolumen der Spritze abhängig, zunächst von ihrem inneren Durchmesser.

Die Verwendung der Meßspritze als Bürette.

Die gleichen Vorteile, die sich bei der Meßspritze gegenüber einer Pipette geltend machen, indem auf das Nachfließen keine Rücksicht genommen zu werden braucht und keine Meniskenablesung erforderlich ist, legen es nahe, zu versuchen, die Meßspritze auch als Bürette anzuwenden.

Wenn zwischen den Armen des Spritzenkolbens und den entsprechenden Befestigungsarmen an der Mikrometerschraube Federn gespannt werden, ist die Spritze als Bürette aptiert. Hierbei wird die obere Spitze des Spritzenkolbens stets gegen das untere Ende der Mikrometerschraube gepreßt gehalten und muß ihrer Bewegung in der Vertikalebene folgen. Man bekommt hierdurch die Möglichkeit, durch ein Drehen der Mikrometerschraube Tropfen auf Tropfen im gleichen Takt wie bei einer gewöhnlichen Titration zu entnehmen und das Flüssigkeitsvolumen direkt auf der Skala abzulesen. Derart kann die Meßspritze als Bürette verwendet werden.

Da die Zeit zur Ausführung der Titration bedeutend länger ist, spielt hier die Leckage eine größere Rolle. Bei den geprüften Modellen haben jedoch die Fehler bei einer Titrationszeit von 5 Minuten 0,01 *ccm* nicht erreicht, weshalb man hier mit wenigstens derselben Genauigkeit wie bei gewöhnlichen Büretten den Vorteil ausnutzen kann, daß das Nachfließen keine Rolle spielt und daß keine Meniskenablesung erforderlich ist. Wünscht man eine sehr große Genauigkeit, kann diese erreicht werden, dann aber müssen für jeden besonderen Fall Korrektionen gemacht werden.

Der Einfluß der Temperatur.

Da eine Pipette von diesem Typus zufolge der Metallkonstruktion von der Temperatur stärker abhängig ist als eine gewöhnliche Glaspipette, so ist hierauf besondere Aufmerksamkeit gerichtet worden. Dem Einfluß, den die Ausdehnung des Stativs hat, wird durch die Ausdehnung von Glas und Mikrometerschraube bei einer Temperaturerhöhung entgegengewirkt. Hierbei besteht die Möglichkeit einer Kompensation durch geeignete Materialwahl. Man kann an zwei Alternativen denken, teils die Meßspritze so zu konstruieren, daß sie eine konstante Gewichtsmenge gibt, d. h. eine gleiche Anzahl Äquivalente unabhängig von der Temperatur, teils könnte das Volumen unabhängig von der Temperatur gemacht werden. Eine annähernde Berechnung für die erste Alternative ergibt indessen, daß das Stativ hierbei unproportioniert lang werden würde, und außerdem würde nur für Flüssigkeiten mit gleichem Ausdehnungskoeffizienten Übereinstimmung erzielt werden. Die letztere Alternative ist dagegen praktisch durchführbar. Vollkommene Kom-

pensation kann jedoch für ein und dieselbe Spritze nur für eine gewisse Einstellung erreicht werden.

Es hat sich herausgestellt, daß bei der zweckmäßigsten Konstruktion das Stativ aus Stahl und die Schraube aus Messing zu verfertigen ist. Dann wird für ein mittleres Meßvolumen der Temperaturkoeffizient $= 0$. Für größere oder kleinere Volumina wird er positiv, bezw. negativ, beträgt aber so geringe Werte ($< 0{,}01^0/_{00}$ je Grad), daß er, praktisch genommen, unberücksichtigt gelassen werden kann.

Zusammenfassung.

Es ist ein neuer Typus einer Meßspritze für analytische Zwecke konstruiert worden, der als automatische Meßpipette zum schnellen und exakten Abmessen von Flüssigkeitsvolumen verwendet werden kann. Er ist besonders geeignet für Serienbestimmungen sowie für leichtflüchtige Flüssigkeiten, als Sicherheitspipette für giftige Flüssigkeiten und für das Füllen von Ampullen u. ä. Mit einer unbedeutenden Veränderung kann die Meßspritze auch als Bürette verwendet werden, wobei keine Rücksichtnahme auf Nachfließen und keine Meniskenablesung erforderlich ist.

Der Apparat wird von der Firma Greiner & Friedrichs G. b. m. H., Stützerbach in Thüringen, hergestellt und auf den Markt gebracht.

Das Verhalten von Zirkonium, Thorium und einigen seltenen Erden zu Chinalizarin.

Von

A. S. Komarowsky und **I. M. Korenman.**

Institut der seltenen Metalle in Odessa.

[Eingegangen am 29. Mai 1933.]

Vor vielen Jahren fand J. Formanek[1]), daß Magnesium- und Berylliumsalze mit Alkannatinktur reagieren, wobei sie Farblacke bilden, die durch bestimmte Absorptionsspektra charakterisiert werden und daß deren Lage von derjenigen der Absorptionsspektra der Alkannatinktur selbst verschieden ist.

Da das färbende Prinzip der Alkanna eine Mischung von verschiedenen Oxyanthrachinonen darstellt, so war die Vermutung berechtigt, daß ein Stoff dieser Gruppe (oder auch mehrere solcher Stoffe) mit Magnesium oder Beryllium noch empfindlichere Reaktionen geben würde als Alkanna selbst.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, haben Fr. L. Hahn[2]) und seine Mitarbeiter 1-, 2-, 5-, 8-Oxyanthrachinon (Chinalizarin) zum Nachweis

[1]) Diese Ztschrft. **39**, 417, 428 (1900).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925).

von Magnesium und H. Fischer[1]) zum Berylliumnachweis angewendet. Beide Reaktionen erwiesen sich als äußerst empfindlich.

Aber mit Alkannatinktur reagiert nach Formanek noch eine ganze Reihe von verschiedenen Elemente, darunter auch die seltenen Erden, Zirkonium und Thorium. Das veranlaßte uns, das Verhalten des Chinalizarins zu diesen Elementen zu erforschen. Wir untersuchten die Salze derjenigen Elemente, die uns zur Verfügung standen, nämlich Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym-, Zirkonium- und Thoriumsalze.

Chinalizarin wurde angewendet entweder in alkalischer (0,05% in 0,5 n-Natronlauge) oder in alkoholischer Lösung (0,005%). Die Reaktionen wurden in Reagensgläsern und auf Filtrierpapier ausgeführt. Die Reaktionen in Reagensgläsern erwiesen sich als empfindlicher wie diejenigen auf Filtrierpapier, obwohl die Empfindlichkeit der Tüpfelreaktionen auch noch sehr groß ist.

A. Reaktionen in Reagensgläsern.

Zu 2 *ccm* jeder Salzlösung fügten wir 10 Tropfen der alkoholischen Chinalizarinlösung und 5—10 Tropfen 2 n-Natronlauge. Je nach der Menge des betreffenden Elementes erscheint eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung unter allmählicher Ausscheidung eines Niederschlags von derselben Farbe.

Erfassungsgrenze:	Grenzkonzentration:
Nd 0,5 γ in 1 *ccm*	1:2000000
Pr 1,06 γ „ „	1: 940000
Ce 1,13 γ „ „	1: 870000
La 2,0 γ „ „	1: 500000
Zr 6,3 γ „ „	1: 160000
Th 6,6 γ „ „	1: 151000

B. Reaktionen auf Filtrierpapier.

Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf Filtrierpapier, das frei von Magnesium sein muß, aufgebracht und nachher mit je einem Tropfen der alkalischen Chinalizarinlösung und 2 n-Kalilauge angetüpfelt. In Anwesenheit des betreffenden Metalls färbt sich die Mitte des Fleckens mehr oder weniger intensiv blau.

Erfassungsgrenze:	Grenzkonzentration:
Nd 0,054 γ in 1 *ccm*	1:500000
Pr 0,067 γ „ „	1:470000
Ce 0,07 γ „ „	1:435000
La 0,126 γ „ „	1:238000
Zr 0,37 γ „ „	1: 80000
Th 0,18 γ „ „	1:151000

[1]) Diese Ztschrft. **73**, 54 (1928).

Den Nachweis von Be neben Mg begründet H. Fischer (a. a. O.) auf das verschiedene Verhalten der Adsorptionsverbindungen zwischen Farbstoff und $Mg(OH)_2$ einerseits und $Be(OH)_2$ anderseits zu Brom. Die von uns untersuchten Elemente verhalten sich zu Brom ganz identisch mit Be: in alkalischer Lösung werden die gefärbten Chinalizarinverbindungen mit den obengenannten Elementen zerstört, in ammoniakalischer Lösung in Anwesenheit von Chlorammonium dagegen bleiben die Färbungen unverändert.

Somit zeigen diese Untersuchungen, daß die vortrefflichen Chinalizarinreaktionen auf Beryllium und Magnesium nur bei völliger Abwesenheit der oben angeführten Elemente ihre Eindeutigkeit bewahren.

Eine Methode zur Schnellanalyse von Portlandzement.

Von

P. N. Grigorjeff.

[Eingegangen am 20. Juni 1933.]

Die folgende Methode ermöglicht eine Bestimmung der Zusammensetzung von Portlandzementen in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit. Ihre Prüfung im analytischen Laboratorium des Forschungsinstituts für Baumaterialien zu Moskau hat ergeben, daß sie für die Zwecke der Betriebskontrolle hinreichend genau ist.

1. Der Glühverlust wird mit einer Einwage von 1 *g* im Platintiegel durch Glühen bei dunkler Rotglut während 15—20 Minuten ermittelt.

2. Die Kieselsäure bestimmt man nach H. Hart[1]) in derselben Einwage nach Ermittlung des Glühverlustes in folgender Weise. Man bedeckt die Substanz in einem kleinen Becherglas mit 3—5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und erwärmt unter Umrühren 5—10 Minuten lang auf einem Wasserbad oder auf einem Asbest-Drahtnetz über kleiner Flamme; dabei geht das Sol der Kieselsäure in das Gel über. Nach dem Erkalten gibt man 100 *ccm* kaltes Wasser hinzu und zerdrückt die Gelklümpchen sorgfältig; nunmehr wird der Niederschlag auf ein Membranfilter gebracht und dort zunächst mit verdünnter Salzsäure (1:14), dann 8—10mal mit heißem Wasser gewaschen. Eine Wasserstrahlpumpe beschleunigt diese Operation sehr bedeutend; das Absaugen muß nach jeder Zugabe von Waschwasser so lange fortgesetzt werden, bis dieses restlos entfernt ist. Danach wird auf den Niederschlag ein aschefreier Papierfilter aufgedrückt und abgehoben. Der größte Teil des Niederschlags haftet an dem Filter. Man bringt dieses samt dem Inhalt in einen Platintiegel; ferner wird das

[1]) Zement Nr. 13 und 32 (1929); vergl. diese Ztschrft. **74**, 49 (1928).

Membranfilter mit trockenen Stückchen eines ebensolchen Filters abgewischt. Letztere werden ebenfalls in den Tiegel gegeben. Nachdem das Filter verascht ist, wird die Kieselsäure geglüht und gewogen; das Ergebnis wird in Prozent der Einwage ausgedrückt.

Die so ausgeführte Bestimmung nimmt bloß 2—3 Stunden in Anspruch. Das Ergebnis ist stets durchaus befriedigend; es liegt um ein Geringes tiefer, als das auf dem üblichen Wege erhaltene. Um das Gerinnen des SiO_2-Gels vollständig zu machen, empfiehlt es sich, ein wenig Äthyläther hinzu zu tropfen.

Das Filtrat wird in einem Meßkolben auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt; davon werden dann aliquote Teile entnommen, in denen die übrigen Bestandteile des Portlandzements bestimmt werden.

3. Fe_2O_3. In 100 *ccm* des Filtrats bestimmt man das Eisen nach Reinhardt-Zimmermann, da diese Methode handlich und hinreichend genau ist und dabei nur 10—15 Minuten erfordert.

4. Al_2O_3. Zu einer anderen 100 *ccm*-Probe des Filtrats gibt man Ammoniak und bestimmt, wie üblich, die Sesquioxyde. Von dieser Summe zieht man den Gehalt an Eisenoxyd ab und erhält so den Gehalt an Aluminiumoxyd.

5. CaO. In weiteren 100 *ccm* desselben Filtrats bestimmt man das Calcium nach H. Passow[1]). Die salzsaure Lösung wird zum Sieden erhitzt und dann mit je 75 *ccm* Ammonoxalatlösung (4%ig) und Ammonacetatlösung (250 *g* in 1 *l*) versetzt. Nachdem das Gemisch nochmals schnell zum Sieden gebracht ist, kocht man es 1 Minute lang und filtriert unverzüglich; den Niederschlag wäscht man mit einer warmen 1%igen Lösung von Ammonacetat, bis die Waschwässer keine Chlor-Ionen mehr enthalten. Da der Niederschlag grobkrystallinisch ist, so geht er nicht durch das Filter und läßt sich in 10—15 Minuten vollständig auswaschen. Zum Schluß löst man ihn in 5%iger Schwefelsäure und titriert mittels Permanganats. Diese Bestimmung erfordert insgesamt nicht mehr als 1 Stunde.

6. MgO. Das Filtrat der vorhergehenden Bestimmung wird auf 200 *ccm* eingedampft; darin wird MgO nach F. Killig[2]) bestimmt.

Zur klaren Lösung gibt man in der Kälte 20—30 *ccm* einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat und 50—100 *ccm* 25%igen Ammoniaks. Ist der Gehalt an MgO bedeutend, so fällt der Niederschlag unverzüglich aus; ist er gering, so dauert die Fällung mehrere Minuten und muß dadurch beschleunigt werden, daß man die Flüssigkeit mit einem Glasstab rührt und auch die Wände des Becherglases damit reibt. Der Niederschlag

[1]) Zement Nr. 17 (1926).

[2]) Siehe Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 789 (1922).

fällt quantitativ und genügend grobkörnig aus, sodaß er unverzüglich filtriert werden kann, ohne durch das Filter zu gehen. In stark ammoniakalischer Lösung fällt manchmal auch $Na_2(NH_4)PO_4$ aus; beim Filtrieren löst es sich freilich auf, doch verzögert es diese Operation ein wenig. Es kann in solchem Falle der Zusatz an gesättigter Phosphorsalzlösung und an konz. Ammoniak vermindert werden. Der $MgNH_4PO_4$-Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak und Alkohol gewaschen, getrocknet und schließlich mittels 0,1 n-Salzsäure titriert. Diese Bestimmung nach Killig in der oben beschriebenen Form erfordert 1 Stunde, bei einiger Übung noch weniger.

7. SO_3. Das bei der Bestimmung der Sesquioxyde erhaltene Filtrat dient zur Bestimmung der Schwefelsäure nach der Rhodizonatmethode[1]).

Zu diesem Zweck wird das Filtrat ein wenig eingeengt, neutralisiert und dann mit 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung im Überschuß versetzt. Nach wiederholtem Schütteln gibt man 2 *ccm* Äthylalkohol und 10 Tropfen rhodizonsaures Natrium hinzu und schüttelt nochmals, wobei die Flüssigkeit carminrot wird. Nun titriert man den Überschuß an $BaCl_2$, ohne den Niederschlag abzufiltrieren, mittels 0,2 n-Ammonsulfatlösung bis zum Farbenumschlag in Hellgelb; dabei muß ununterbrochen gerührt werden. Tageslicht ist fast unumgänglich, obgleich der Farbenumschlag augenblicklich und äußerst deutlich eintritt.

Es empfiehlt sich keinesfalls, die Sulfatlösung einfach mittels $BaCl_2$ zu titrieren, weil das Rhodizonat den Umschlag von Rot nach Gelb nur unscharf zeigt. Eine Titration in saurer Lösung ist völlig ausgeschlossen, weil die freiwerdende Rhodizonsäure unverzüglich zerstört wird; daher müssen saure Sulfatlösungen vor der Titration neutralisiert werden.

Der Gehalt an SO_3 in der titrierten Lösung ergibt sich, wenn man die Anzahl der verbrauchten *ccm* der 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung mit 0,04 multipliziert. Die Umrechnung auf Prozent erfolgt wie gewöhnlich. Diese Methode übertrifft alle anderen in bezug auf Handlichkeit, glatten Verlauf und Schnelligkeit der Ausführung: die SO_3-Bestimmung erfordert bloß 20—25 Minuten. Sie kann daher den analytischen Laboratorien der Portlandzementfabriken dringend empfohlen werden.

Werden die oben beschriebenen Methoden zweckgemäß miteinander kombiniert und in der richtigen Reihenfolge angewendet, so kann die Analyse eines Portlandzements in 6—7 Stunden ausgeführt werden. Die Ergebnisse sind von einer durchaus befriedigenden Genauigkeit. Die Mehrzahl der Bestimmungen erfolgt mittels Titration. Dieselbe Einwage, in welcher der Glühverlust bestimmt wird, dient auch für alle weiteren Bestimmungen.

[1]) R. Strebinger und L. v. Zombory, diese Ztschrft. **79**, 1 (1930).

Titration von Jod neben Jodid und Jodat.

Von

Eugen Chirnoagá.

[Eingegangen am 1. Juli 1933.]

Es gibt mehrere Methoden für die Titration des gesamten Jods in einer Lösung von Jod in Jodid, unter anderen die von L. W. Andrews[1]) und von R. Lang[2]) vorgeschlagenen. In der ersten Methode wird sowohl das freie Jod als auch das Jodid durch eine Jodatlösung in Gegenwart von Salzsäure in Jodchlorid umgewandelt. Man erkennt den Endpunkt der Operation, indem man Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid als Indikator verwendet. Aus der Menge der zugefügten Jodatlösung berechnet man das gesamte Jod. Man titriert das freie Jod in einem anderen Teil der untersuchten Lösung mit Thiosulfat und findet aus der Differenz das Jodid. Nach der Methode von Lang werden das freie Jod, das Jodid und das Jodat in JCN umgewandelt, worauf man mit Thiosulfat titriert.

Die von mir vorgeschlagene Methode besteht in folgendem:

Titration des gesamten Jods. Man führt in die Lösung von Jod in Jodid, in der auch Jodat anwesend sein kann, Natriumsulfit ein. Das freie Jod wird gemäß der folgenden Gleichung umgewandelt:

$$SO_3'' + J_2 + H_2O = SO_4'' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot}.$$

Man fügt das Sulfit nicht bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung zu, sondern nur bis diese schwach gelb gefärbt bleibt, d. h. noch eine kleine Menge von nicht reduziertem Jod enthält. Jetzt gibt man 1 *ccm* einer Stärkelösung zu und titriert darauf mit Silbernitrat. Der gebildete Niederschlag ist grün, jedoch schwächt die Farbe gegen das Ende der Titration ab; jetzt läßt man das Silbernitrat tropfenweise einfallen, bis der Niederschlag gelb wird. Die erste Titration dient nur dazu, den Endpunkt annähernd zu bestimmen, welcher unter diesen Bedingungen zu spät erscheint.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); Ztschrft. f. anorg. Chem. **36**, 76 (1903). Über die Methode von Andrews ist leider seinerzeit nicht berichtet worden. Sie beruht darauf, daß die Reaktion zwischen Jodid und Chlor, bezw. Jodat von der Menge der Salzsäure abhängt. Mit wenig Salzsäure: $5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,J_2 + 3\,H_2O$; mit viel Salzsäure: $2\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 3\,KCl + 3\,JCl + 3\,H_2O$.

Nimmt man die Reaktion bei Gegenwart von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vor, so wird dieser im ersten Fall gefärbt, während er sich im zweiten Fall entfärbt. Freies Jod erfordert natürlich nur halb so viel Jodat als Jod in Form von Jodid.

Das Prinzip läßt sich auf alle Reaktionen anwenden, bei denen Jod frei gemacht oder freies Jod gebunden wird. Die Schriftleitung.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 335 (1922); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26).

Um den Endpunkt genau zu bestimmen, darf man den Indikator — die Stärkelösung — erst zum Schluß der Reaktion zugeben; gleichzeitig setzt man der zu titrierenden Lösung auch einige *ccm* Natriumacetatlösung zu. Man kann sich die erste Titration ersparen, indem man das Silbernitrat in die Lösung einführt, ohne den Indikator zuzufügen und die Farbe des Gemisches beobachtet, welche rötlich wird, wenn man sich dem Endpunkt nähert; in diesem Augenblick gibt man die Stärkelösung und das Natriumacetat zu, schüttelt gut und setzt das Zufügen von Silbernitrat fort, bis der Niederschlag die dem Jodsilber charakteristische gelbe Färbung erhält. Wenn bei der Reduzierung mit dem Sulfit zu viel freies Jod übriggeblieben ist, wartet man einige Minuten und fügt, wenn die Färbung des Niederschlags dunkler wird, noch 1 Tropfen Silbernitratlösung zu. Der Endpunkt wird um so genauer bestimmt, je weniger freies Jod man in der Lösung gelassen hat. Während der ganzen Operation muß das Gefäß, in welchem man die Titration vornimmt, gut geschüttelt werden.

Titration des freien Jods. Das freie Jod wird in einem besonderen Teil der Lösung mit Thiosulfat titriert; aus der Differenz erhält man das Jodid.

Titration des Jodats. Wenn die Jodlösung neben Jodid auch Jodat enthält, so fügt man zu demselben Teil, in welchem man das freie Jod mit Thiosulfat titriert hat, Schwefelsäure zu. Das Jodat reagiert in saurer Lösung und in Gegenwart von Jodid nach der bekannten Gleichung

$$JO_3H + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Jod wird wieder titriert; $^1/_6$ der jetzt gefundenen Jodmenge entspricht dem als Jodat fixierten Jod, welches wir bei der Berechnung des Jodids von dem gesamten Jod abziehen. In der Tat wurde das Jodat, bei der Bestimmung des

Tabelle 1.

Angewendete Lösung	Freies Jod in 100*ccm* Lösung	Gesamtes Jod		Differenz
		Gegeben	Gefunden	
ccm	*g*	*g*	*g*	%
15	1,40	0,4393	0,4381	— 0,27
20	„	0,5858	0,5877	+ 0,33
4	8,03	0,6780	0,6771	— 0,10
8	„	1,3560	1,3551	— 0,07
10	„	1,6950	1,6910	— 0,24
1	11,97	0,2427	0,2428	+ 0,04
2	„	0,4854	0,4860	+ 0,12
3	„	0,7281	0,7284	+ 0,04
4	„	0,9708	0,9720	+ 0,12

gesamten Jods, nach der oben gezeigten Weise in Gegenwart von HJ, das aus der Reaktion des Sulfits und Jodids hervorging, umgewandelt, indem die entsprechende Menge elementares Jod in Freiheit gesetzt wurde.

Mit Hilfe dieser Methode werden das gesamte Jod, das freie Jod, das Jodid und das Jodat in wenigen Minuten genau bestimmt.

Tabelle 1 (S. 253) gibt das gesamte Jod in drei Lösungen von Jod in Kaliumjodid, bei verschiedenen Konzentrationen des freien Jods wieder.

Man sieht, daß die Differenzen um so kleiner sind, je konzentrierter die Lösung ist.

Ich habe jedoch ferner festgestellt, daß man das gesamte Jod in einer Lösung von Jod in Jodid, direkt nach der Methode von J. Volhard bestimmen kann, d. h. indem man zu der zu analysierenden Lösung Silbernitrat im Überschuß zugibt und den Überschuß mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Wenn man das Silbernitrat in die Lösung von Jod in Jodid einführt, bildet sich ein schmutzig-schwarzer Niederschlag; diese Färbung erklärt sich aus dem Umstand, daß das niedergeschlagene Silberjodid freies Jod okkludiert, welches von Silbernitrat erst dann angegriffen wird, wenn das ganze Jodid in Silberjodid übergeführt wurde. Gegen das Ende der Titration geht die Farbe des Niederschlags in Gelb über im Fall von Lösungen mit wenig freiem Jod, oder in Rötlichgelb im Fall von Lösungen mit hohem Gehalt an freiem Jod. In Lösungen, deren Konzentration an freiem Jod 2% nicht übersteigt, kann der Überschuß an Silbernitrat sofort oder nach ½ Stunde zurücktitriert werden. Bei Lösungen, die hochkonzentriert an Jod sind, muß man bis zu 12 Stunden warten, um den Überschuß an Silbernitrat zurücktitrieren zu können; während dieser Zeit muß das Gefäß zeitweilig geschüttelt werden. In Fällen solcher Lösungen enthält das gebildete Silberjodid, in der Tat, große Mengen von freiem Jod okkludiert, mit welchen das Silbernitrat nur in dem Maße reagieren kann, als es in das Innere der Jodsilberteilchen diffundiert. Deshalb wird die Rücktitration mit Rhodanid nur dann durchgeführt, wenn der ganze Niederschlag die dem Jodsilber charakteristische gelbe Farbe angenommen hat. Sonst bleibt freies, nicht umgewandeltes Jod übrig und die gefundenen Werte sind kleiner als die wirklichen. Wenn man die hier angegebenen Vorsichtsmaßregeln beachtet, so findet man Resultate, die mit denen der vorhergehenden Methode übereinstimmen. Die Tabelle 2 (S. 255) zeigt in vergleichender Weise die nach der ersten Methode erhaltenen Resultate (bezeichnet mit Sulfit, weil ich zuerst fast das ganze freie Jod durch Hinzufügen von Sulfit reduziert habe), gegenüber denjenigen, welche man nach dem zweiten Vorgang erhält und die mit — direkt — bezeichnet sind, weil ich das Silbernitrat direkt in die

Jodlösung eingeführt habe, ohne zuerst die Reduzierung des Jods durchzuführen.

Tabelle 2.

Angewendete Lösung	Freies Jod in 100*ccm* Lösung	Gesamtes Jod	
		Gegeben	Gefunden
ccm	*g*	*g*	*g*
15	1,40	0,4393	0,4381 (Sulfit) 0,4381 (direkt)
4	8,03	0,6780	0,6771 (Sulfit) 0,6773 (direkt)
8	„	1,3560	1,3551 (Sulfit) 1,3497 (direkt)
1	11,97	0,2427	0,2428 (Sulfit) 0,2430 (direkt)
2	„	0,4854	0,4860 (Sulfit) 0,4861 (direkt)
3	„	0,7281	0,7284 (Sulfit) 0,7291 (direkt)
4	„	0,9708	0,9720 (Sulfit) 0,9721 (direkt)

Die direkte Methode zur Bestimmung des gesamten Jodgehaltes ist besonders wertvoll im Fall von Lösungen von Jod in anderen Lösungsmitteln als Wasser, z. B. alkoholischen Lösungen, bei welchen man die Sulfit-Methode nicht mehr anwenden kann, da der Indikator — die Stärkelösung — nicht mehr funktioniert.

Bukarest, Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule.

Erkennung von Jodiden auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier.

Von

Aurel J. Velculescu und Jeaneta Cornea.

[Eingegangen am 11. Juli 1933.]

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit zeigte E. Grünsteidl[1]) die Verwendbarkeit des Jodkaliums als Tüpfelreagens für einige Schwermetalle. Indem wir die Anwendung dieser so einfachen Methode auf das Silber, mit dessen Erkennung wir uns beschäftigten[2]), ausdehnen

[1]) Mikrochemie **12**, 169 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 115 (1933).
[2]) Diese Ztschrft. **90**, 111 (1932).

wollten, fanden wir, daß die Erkennung der Jodide mit Silbernitrat wesentlich empfindlicher ist.

Es ist zweckmäßig, das Filtrierpapier mit Silbernitrat zu imprägnieren. Filtrierpapier für quantitative Analysen (am geeignetsten ist Schleicher und Schüll-Papier Nr. 589, Weißband) wird mit 0,1 m-Silbernitratlösung getränkt und hierauf in reiner Luft, vor Sonnenstrahlen geschützt, getrocknet.

Bringt man 1 Tropfen einer Kaliumjodidlösung auf einen Streifen des so hergestellten Papieres, so entsteht, je nach der Jodmenge, ein mehr oder weniger intensiver gelber Fleck oder Ring von Silberjodid. Enthält der Tropfen 5 γ Jod (was einer Konzentration von 1:10000 entspricht), so ist die Gelbfärbung bei Tageslicht noch deutlich wahrnehmbar.

Ein Tropfen einer Kaliumbromidlösung, unter gleichen Bedingungen auf ein mit 0,1 m-Silbernitratlösung imprägniertes Papier gebracht, schlägt weißes Silberbromid nieder. Selbst konzentrierte, bis 5 *mg* Brom je Tropfen enthaltende Bromidlösungen, schlagen auf den Papierfasern völlig weißes Silberbromid nieder.

Wird nun auf ein mit Silbernitrat imprägniertes Papier 1 Tropfen einer Lösung gebracht, die neben Jodiden auch Bromide und Chloride enthält, so schlagen sich Jodid, Bromid und Chlorid nicht zusammen nieder, sondern in konzentrischen Zonen. Diese Zonen werden sichtbar, wenn das Papier längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wird, weil dann, unter Lichtwirkung, die verschiedenen Silberhalogenide unterschiedliche Veränderungen erleiden. Ebenso kann man die Zonen sichtbar machen, wenn der Lösungstropfen neben Jodid, Bromid und Chlorid noch CrO_4K_2 enthält: rotes Silberchromat schlägt sich nicht mit den Silberhalogeniden zusammen nieder, sondern bildet auf dem Papier einen durch seine Farbe leicht erkennbaren Ring über die Silberhalogenidzonen hinaus. Derselbe Vorgang läßt sich beobachten, wenn der Tropfen an Stelle von Kaliumchromat AsO_4H_2K, bezw. PO_4H_2K enthält: Jenseits der Silberhalogenidzonen bildet sich auf dem Filtrierpapier ein braunroter Silberarsenat-, bezw. gelber Silberphosphatring.

Weil auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier die verschiedenen Silberhalogenide sich in verschiedenen Zonen niederschlagen, so stört die Gegenwart der Bromide und Chloride die Erkennung der Jodide nicht. In 1 Tropfen Lösung lassen sich 5 γ Jod neben 5 *mg* Brom und 5 *mg* Chlor erkennen. Desgleichen stören auch Salze, welche mit Silbernitrat keine Reaktion geben, sowie nicht zu große Mengen von Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure keineswegs die Erkennung der Jodide, was die Anwendung der Methode bei einer systematischen qualitativen Analyse möglich macht.

Zusammenfassung.

Auf mit 0,1 m-Silbernitratlösung getränktem und hierauf getrocknetem Filtrierpapier schlagen Jodide gelbes Silberjodid nieder, während Bromide und Chloride weiße Brom-, bezw. Chlorsilbersalze abscheiden. Wird auf ein mit Silbernitrat imprägniertes Papier 1 Tropfen einer Lösung gebracht, die Jodide, Bromide und Chloride enthält, so scheiden sich die entsprechenden Silberhalogenide nicht zusammen, sondern in verschiedenen Zonen ab. So kann man in 1 Tropfen 5 γ Jod (Konzentration 1:10000) neben viel größeren Mengen von Brom und Chlor erkennen. Mit Silbernitrat nicht reagierende Salze oder kleine Mengen freier Säuren stören die Erkennung der Jodide nicht.

Bukarest, Institut für industrielle Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Probenahme. Die Erfordernisse für eine richtige Probenahme zur Ermittlung des Durchschnittsgehaltes von Roherzen und des Aufbereitungserfolges hat E. Barnitzke[1]) eingehend erörtert. Die Berechnung eines Aufbereitungserfolges setzt die Ermittlung des durchschnittlichen Metallgehaltes im Roherz durch eine Durchschnittsprobe voraus, deren Genauigkeit innerhalb festzusetzender Fehlergrenzen bestimmbar sein muß. Dazu reichen die aus der Probenehmerpraxis bisher abgeleiteten Verhaltungsvorschriften nicht vollkommen aus.

Im Anschluß an die kritischen Arbeiten von D. Brunton[2]) über die Korngröße in Proben aus Erz von guter Mischung werden die Eigenschaften des Erzes besprochen, die für die Gewinnung einer sachgemäßen Probe notwendig sind. Insbesondere läßt sich das Mindestgewicht einer zuverlässigen Probe durch die Formel

$$G = \frac{(r - a)}{a.p} . 100 . n . g$$

festlegen. Darin bedeutet G das Gewicht der Probe in kg, a den durchschnittlichen Metallgehalt des Erzes in % oder in g/t, r den Metallgehalt des reichsten Minerals in % oder in g/t, p die zulässige Abweichung im Metallgehalt der Probe vom Gesamtdurchschnitt in %, n die Zahl der größtmöglichen Körner des reichsten Minerals, die in der Probe überzählig sein oder fehlen können und g das Gewicht der letzteren.

Im Anschluß daran wird noch nachgewiesen, daß die Entnahme der Probe in einer angemessenen Zahl kleiner Probenschnitte mit genügender Annäherung die Mischung des Roherzes ersetzt. Die Gewichts-

[1]) Metall u. Erz **27**, 53, 179 (1930). — [2]) Transact. Americ. Inst. Min. Eng. **25**, 826 (1896).

formel gilt somit auch für ungemischtes Roherz, sofern Zahl und Inhalt der Probenschnitte den angegebenen Erfordernissen entsprechend gewählt werden.

Auf die Bedeutung der Teilchengröße bei metallurgischen Proben haben J. A. Scherrer und G. E. F. Lundell[1]) hingewiesen. Die Verfasser zerkleinerten die Proben verschiedener inhomogener Legierungen, trennten darauf das zerkleinerte Material in verschiedene Korngrößen und konnten so große Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Proben nachweisen.

Es wird daher vorgeschlagen, von dem zerkleinerten Material zunächst eine Siebanalyse durchzuführen, worauf von jeder Korngröße ein aliquoter Teil zur Analyse verwendet wird.

Abb. 27.

Ein automatischer Probenehmer und Dosierapparat[2]) für flüssige Materialien von H. Gehle[3]) stellt ein neues Gerät für die chemische Industrie und verwandte Industriezweige dar. Das Prinzip dieses Apparates besteht darin, daß die Flüssigkeit durch zwei übereinander angeordnete Trichter fließt, von denen der obere periodisch einen Teilstrom abzweigt und dem unteren Trichter zuführt, der periodisch fortschreitend über einer Reihe von Auffanggefäßen kreist. Der Antrieb des Werkes erfolgt über eine regulierbare Uhr, sodaß eine Laufzeit des Apparates von einem Tag bis zu einer Woche eingestellt werden kann.

Da der Apparat außer dem Uhrwerk keiner Kraftzufuhr bedarf, läßt er sich überall aufstellen, z. B. in einen Abwasserauslauf usw. Neben seiner eigentlichen Aufgabe, jederzeit einen unfehlbaren Rückgriff auf vorhergehende Betriebszustände zu ermöglichen, kann der Apparat auch durch Zugabe von Indikatoren zu direkten colorimetrischen Anzeigen benutzt werden, wie zur Kontrolle des Chlorgehaltes von Trinkwasser.

Die Entwicklung des automatischen Hebers aus dem einfachen Winkelheber hat kürzlich F. Hildebrandt[4]) chronologisch beschrieben. Aus der einfachen Heberform haben sich verschiedene Modifikationen entwickelt, die gegenüber dem ersten zahlreiche Vorteile besitzen und z. B. auch als Tropfflasche für Reagenzien[5]) und als Niveauhalter zur Erzielung eines bestimmten Flüssigkeitsspiegels zu dienen vermögen. In bezug auf die angeführten Abbildungen muß auf das Original verwiesen werden.

Mit einem neuen Sammelprobenehmer mit Analysenbürette für Flüssigkeiten nach E. Schiller[6]) kann in einem Arbeitsgang aus einer Reihe von Einzelflüssigkeitsproben, von denen sonst schwer Proben zu entnehmen sind, in kurzer Zeit ein genaues Durch-

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **5**, Nr. 237, S. 891 (1930). — [2]) Hersteller: Feinmechanische Werkstatt „Proba", Bremen, Gastfeldstraße 28; Alleinvertrieb: Ströhlein & Co., Hamburg. — [3]) Chem. Fabrik **4**, 159 (1931). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 489 (1932). — [5]) P. Fuchs, diese Ztschrft. **78**, 411 (1929). — [6]) Chem. Ztg. **55**, 732 (1931).

schnittsmuster gezogen werden. Bei der Probenahme kommt die Probe ferner nicht mit der Atmosphäre in Berührung, sodaß auch Belästigungen des Probenehmers durch schädliche Dämpfe vermieden werden.

Der Sammelprobenehmer mit Bürette (Abb. 27, S. 258) besteht aus einem unten zugeschmolzenen Rohr a, auf das ein zweites Rohr b aufgeschliffen ist. Auf dem Boden des ersteren ist ein kleines Röhrchen c eingesetzt, das unten und oben offen, am unteren Ende durch eine Kappe gegen Stoßbeschädigungen geschützt, unten mit einem Stopfen verschließbar und mit einer Markeneinteilung zur Rohfeststellung der Mengen der einzelnen Probenahmen versehen ist.

Der Schliffinnenteil des Rohres a mündet in einen Hahn d mit weiter Bohrung aus, darüber sitzt in einem Schliff die Bürette e, die als Analysen- und Meßbürette dient und in Größen bis zu 200 *ccm* geliefert wird. Durch Eintauchen in die betreffende Flüssigkeit kann man durch das enge Röhrchen eine bekannte Menge derselben in das Rohr einfließen lassen. Hat man aus einer Reihe von Gefäßen auf diese Art Proben in a vereinigt, dann werden dieselben nach Verschluß von c gemischt. Hierauf läßt man die Flüssigkeit durch d in e einlaufen, mißt so deren Menge und benutzt diese zur Analyse.

Die Herstellung und den Vertrieb dieses Apparates hat die Firma G. Müller, Ilmenau i./Thür., übernommen. H. Brückner.

Kolloidchemie. Zur Untersuchung der Oberflächengröße und Konzentration von kolloiden und anderen dispersen Systemen hat N. N. Andrejew[1]) eine Anordnung beschrieben, die im wesentlichen darauf beruht, daß das durch die Teilchen zerstreute Licht auf die photoelektrische Zelle gerichtet und der entstehende photoelektrische Strom gemessen wird. Da die Lichtintensität der erzeugten Stromstärke proportional ist, gibt sie ein Maß für die Größe und Anzahl der Teilchen, und die Methode eignet sich daher zum Studium der Erscheinungen von Dispersitätsgrad und Konzentration.

Mittels dieses Apparates können unter Anwendung der Rayleighschen Formel für die Lichtzerstreuung Teilchengrößebestimmungen vorgenommen werden. So wurde im einzelnen die Dispersität von Solen aus Geigenharzmasse bestimmt. Bei Elektrolytzusatz zeigte sich zunächst eine Zunahme, darauf wieder eine Abnahme der Lichtzerstreuung, ohne daß sich jedoch Koagulation bemerkbar machte.

Bei Untersuchungen über die Genauigkeit nephelometrischer Titrationen konnte C. R. Johnson[2]) zeigen, daß die zu vergleichenden Sole verschiedene Ladung besitzen können. So wird z. B. Silberchloridsol bei Überschuß an Cl-Ionen in der Lösung negativ, bei Überschuß an Ag-Ionen positiv geladen. Exakte Atomgewichtsbestimmungen nach dieser Methode zeigten jedoch, daß der durch Adsorption bewirkte Fehler in diesem speziellen Fall nur sehr gering ist, in Gegenwart mehrwertiger Ionen dagegen beträchtliche Werte erreichen kann.

[1]) Kolloid-Ztschrft. **57**, 39, 42 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1269 (1932). — [2]) Journ. Physical Chem. **35**, 540 (1931).

Der Firma Philipp Müller, G. m. b. H., Stuttgart[1]), ist es gelungen, ein anorganisches Ultrafeinfilter herzustellen, das auf 1 *qcm* Filterfläche über eine Million Poren enthält. Die spezifische Leistung dieses Feinstfilters beträgt bei einer Porengröße, die gerade ausreicht, um kolloides Silber zurückzuhalten, bei einem Druck von 5 Atm. etwa 1000 *ccm* je *qcm* Filterfläche, also etwa das 200fache gegenüber der eines Kollodiumfilters.

Das Filter wird in zwei Typen als Mikronfilter (Type A) und Feinstfilter (Type B) hergestellt, ist unzerbrechlich und kann vor allem zur Gewinnung von sterilem Wasser Verwendung finden. H. Brückner.

Indikatoren. C. Naegeli und A. Tyabji[2]) haben einen eingehenden Bericht über die Anwendbarkeit von Trübungsindikatoren[3]) veröffentlicht. Deren Anwendungsmöglichkeit beruht auf der Fähigkeit gewisser kolloider Systeme, bei einer bestimmten Säurestufe den Dispersitätsgrad so stark zu verringern, daß dieser Vorgang als Trübung oder Flockung in Erscheinung tritt. Als Trübungsindikatoren kommen daher nur solche Systeme in Betracht, deren Umschlagspunkt (Flockungs- oder Trübungspunkt) bei einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration scharf erkennbar plötzlich eintritt. Als geeignet erwiesen haben sich vor allem kolloide Elektrolyte, da bei kolloiden Säuren die aufladenden Säuremolekeln meist schwache Elektrolyte sind, die Kolloidsäuren daher die Wasserstoff-Ionen „selektiv adsorbieren", während die aufladenden ionogenen Molekeln der kolloiden Nichtelektrolyte häufig als komplexe Säuren viel stärker sind, in ihrem Dissoziationszustand also von Wasserstoff- und Alkali-Ionen etwa in gleicher Art beeinflußt werden. Hinsichtlich der hier berührten Begriffe muß auf die sehr ausführlichen Darlegungen des Originals verwiesen werden.

Die Verwendungsmöglichkeit der Trübungsindikatoren erstreckt sich auf die Titration sehr schwacher Säuren und gegebenenfalls sehr schwacher Basen, ferner auf die Bestimmung der Säurestufe von Pufferlösungen. Auf medizinisch-chemischem Gebiet läßt sich eine wichtige Anwendung der Trübungsindikatoren überall dort voraussehen, wo Flockungsreaktionen zur Durchführung gelangen, also sowohl bei den Kolloidreaktionen des Serums wie der Rückenmarkflüssigkeit.

Als Indikatoren wurden verwendet folgende Isonitroso-acetyl-amino-azobenzolkohlenwasserstoffe:

I. Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol, $C_{14}H_{12}O_2N_4$, dunkelorange Nadeln aus verdünntem Alkohol, Smp. 214°.

II. p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-p-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, braune Nadeln aus verdünntem Alkohol, Smp. 173°.

III. o-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, aus verdünntem Alkohol, Smp. 202°.

IV. m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, orangerote Nadeln aus Benzol, Smp. 163°.

[1]) Chem. Ztg. **56**, 524 (1932). — [2]) Helv. Chimica Acta **15**, 403, 758 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 68 (1929).

V. p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, orange Prismen aus verdünntem Alkohol, Smp. 201—202°.

VI. m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, rotbraune Nadeln aus verdünntem Alkohol, Smp. 198°.

VII. Isonitroso-acetyl-o-amino-azobenzol, $C_{14}H_{12}O_2N_4$, gelbes Pulver aus verdünntem Alkohol, Smp. 211°.

VIII. p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, braunes Pulver aus Aceton, Smp. 202°.

IX. Isonitroso-acetyl-m-amino-azobenzol, $C_{14}H_{12}O_2N_4$, grünlichgelbes Pulver aus verdünntem Methylalkohol, Smp. 198—199°.

X. Benzol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, $C_{15}H_{14}O_2N_4$, orange Krystalle aus verdünntem Methylalkohol, Smp. 178—179°.

Die Herstellung dieser Indikatoren erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Aminoazoverbindungen in wäßriger, bezw. verdünnter alkoholischer Lösung mit Chloralhydrat und Hydroxylamin. Das Umschlagsintervall dieser Trübungsindikatoren liegt zumeist innerhalb der Säurestufen 10,5 und 11,5, wie nachstehende Tabelle zeigt:

	Indikator	Umschlagspunkt p_H	Umschlagsbereich p_H
a) Mit Borax-Salzsäure-Puffergemisch .	VII	9,0	9,00— 9,23
b) Mit Borax-Natronlauge-Puffergemisch	I	10,66	10,66—10,78
desgl.	II	11,52	11,52—11,66
desgl.	IV	9,30	9,30— 9,40
desgl.	V	11,55	11,55—11,64
desgl.	VI	11,07	11,07—11,38
desgl.	VIII	9,24	9,24— 9,35
c) Mit Phosphat-Natronlauge-Puffergemisch	I	10,80	10,80—10,97
desgl.	II	11,58	11,58—11,66
desgl.	V	11,43	11,43—11,58
desgl.	VI	11,24	11,24—11,50

Die Titration ist bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen, da bei erhöhter Temperatur die Fällung ausbleiben kann. Der flache Verlauf der Neutralisationskurven sehr schwacher Säuren oder Basen begründet ferner, daß es keine im extrem sauren oder alkalischen Gebiet umschlagende Indikatoren geben kann, die gleichzeitig scharfe Umschläge und theoretisch richtige Titrationskurven liefern und dennoch gleichzeitig für Säuren verschiedenster Dissoziationskonstanten verwendet werden können.

Die relative Gleichheit der Säurestufe der Umschlagspunkte und die Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten der einzelnen Säuren und Basen bedingt daher, daß für letztere nicht jeweils 100% bei der Titration wiedergefunden werden. Die Ergebnisse sind jedoch gut reproduzierbar. Wenn also bei einer reinen Säure mit einem bestimmten Indikator

z. B. stets 115% der Einwage gefunden werden, so ist der für unbekannte Mengen dieser Säure anzuwendende Faktor 1,15.

Es wurden folgende Säuren titriert:

	Säure	Indikator	Wiedergefunden % der Einwage
1	Benzoesäure	IV	121,88—121,93
	„	VII	99,72— 99,90
	„	VIII	121,29—121,47
	„	IX	120,87—120,96
	„	X	122,24—122,38
2	Zimtsäure	VII	99,96—100,05
3	Arsenige Säure	V	115,5 —117,0
	„ „	VI	102,4 —102,9
4	Phenol	V	104,88—104,93
	„	VI	97,00— 97,40
5	p-Chlorphenol	VI	100,76—100,90
6	Glycocoll	VI	99,57— 99,62
7	Alanin	VI	97,25— 97,90
8	Veronal	IV	99,61— 99,70
	„	X	102,89—103,43
9	Leucin	VI	103 —106 *)

*) Da die alkalische Leucinlösung bereits trüb war, ließ sich der Umschlagspunkt nur ungenau erkennen.

Die Anwendung des Indikators erfolgte stets als 1%ige Lösung der freien Indikatorsäure. Die eingewogene Säure wurde in einem Überschuß von kohlensäurefreier 0,1 n-Lauge gelöst und mit etwa 0,25—0,5 *ccm* Indikatorlösung versetzt.

Einen Hinweis auf die Verwendbarkeit von Sinalbin als Indikator hat K. Harrison[1]) gegeben.

Sinalbin, das Glucosid des Senfs (Sinapis alba) wird durch Extraktion der Senfsamen im Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff hergestellt. Der Rückstand wird 30 Minuten lang mit Alkohol gekocht; die Flüssigkeit wird heiß filtriert, die klare Lösung auf 0° abgekühlt, worauf das Glucosid auskrystallisiert, letzteres wird abfiltriert, zweimal mit Äther ausgewaschen und darauf zweimal aus 98%igem Alkohol umkrystallisiert.

Als Indikator dient eine 0,5%ige Lösung in 30%igem Alkohol, die sehr beständig ist; auf 100 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden 1—2 *ccm* zugegeben.

Dieser Indikator ist bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration 6,2 farblos und wird bei $p_H = 8{,}4$ gelb; er besitzt eine genügend große Empfindlichkeit und nur geringen Eiweiß- und Salzfehler.

[1]) Biochem. Journ. **26**, 88 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 251 (1932).

Über Indikatoren hat P. F. Thompson[1]) folgende Notiz mitgeteilt.

Bei der Titration von Ferrosalz mit Kaliumbichromatlösung wird für die Festellung des Äquivalenzpunktes empfohlen, bei der Tüpfelung an Stelle des bisher gebräuchlichen Kaliumferricyanids eine ammoniakalische Lösung von Dimethylglyoxim anzuwenden. Solange die Lösung noch zweiwertiges Eisen enthält, ist sie nach Zusatz der Dimethylglyoximlösung deutlich rot gefärbt, sodaß dieses Reagens auch zur colorimetrischen Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen dienen kann.

Für die maßanalytische Bestimmung von Zink mit Kaliumferrocyanid wird eine Indikatorenlösung folgender Zusammensetzung vorgeschlagen: 0,5 *ccm* einer 1%igen Ferrichloridlösung und 15 *ccm* Eisessig werden vermischt; die zunächst auftretende Braunfärbung wird durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gerade zum Verschwinden gebracht. Die zu titrierende Lösung wird mit diesem Reagens getüpfelt, wodurch bereits sehr geringe Überschüsse von $K_4Fe(CN)_6$ festgestellt werden können.

Ferner wird gezeigt, daß Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Molybdänsäure für das saure Gebiet als Indikator für Wasserstoff-Ionen-Konzentrationsmessungen verwendet werden kann, indem dessen Färbung mit abnehmender Acidität allmählich von Rotbraun nach Strohgelb übergeht, während überschüssige Lauge Entfärbung bewirkt.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius, W. M. Hartmann, H. Brückner.

Literatur. Georg Vortmann, Qualitative chemische Analyse anorganischer Gemenge mit einfachsten Hilfsmitteln. Verlag Chemie, Berlin 1933. Preis RM. 3.60.

Das kleine Büchlein, dessen Veröffentlichung M. Nießner aus dem Nachlaß von G. Vortmann besorgt hat, gibt eine treffliche Anleitung, mit ganz einfachen Mitteln (auch ohne Laboratorium, z. B. auf der Reise) qualitative Untersuchungen auszuführen. Im Vordergrund steht dabei die in den Laboratorien vielfach stark vernachlässigte Lötrohranalyse, für deren Ausführung Vortmann eine Reihe wertvoller Angaben macht.

Zur Untersuchung fester Substanzen, die in erster Linie ins Auge gefaßt ist, gibt der Verfasser einen allgemeinen Gang an, der auf folgende Operationen aufgebaut ist:

1. Überführung der Metalle in Sulfide durch Schmelzung der Substanz mit Soda und Schwefel oder Natriumthiosulfat.

---

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria **31**, 536 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2068 (1932).

2. Behandlung der Schmelze mit Wasser zur Trennung der sauren und basischen Sulfide.
3. Fällung des Aluminiums und des Berylliums aus der sulfoalkalischen Lösung durch Chlorammonium und der sauren Sulfide durch eine Säure.
4. Behandlung des in Wasser unlöslichen Teils der Sulfidschmelze mit Chlorammonium zur Auflösung von Strontium, Calcium und Magnesium.
5. Röstung der alkalischen Sulfide von 4. und der sauren von 3. zur teilweisen Verjagung des Schwefels.
6. Schmelzung der in 5. erhaltenen Röstprodukte mit Kaliumpersulfat und Behandlung der Schmelzen mit Wasser.
7. Weitere Untersuchung der in 6. erhaltenen Gruppen.
8. Spezielle Prüfung auf Alkalimetalle.

Um unnötige Arbeiten zu vermeiden, prüfe man die Substanz auf ihre Löslichkeit in Wasser und auf das Verhalten der Lösung zu Natriumcarbonat, Natriumsulfid und bei darauf folgendem Ansäuern. Sollte die Substanz vollständig in Wasser löslich sein, und diese Lösung, außer einer milchigen Schwefelausscheidung, weder mit Natriumcarbonat noch mit Schwefelnatrium und Ansäuern einen Niederschlag geben, so ist die Vornahme der Sulfidschmelze überflüssig, da nur Verbindungen der Alkalimetalle vorhanden sein können; man prüft dann die Substanz und ihre Lösung auf Kalium, Natrium, Lithium direkt, ohne die Aufschließung mit Ammonphosphat vorzunehmen.

Auch bei der Untersuchung auf Anionen bevorzugt Vortmann vielfach Reaktionen auf trocknem Wege. Sämtliche Angaben beruhen auf der eigenen reichen Erfahrung Vortmanns und sind auch für den mit allen Mitteln eines gut eingerichteten Laboratoriums versehenen Analytiker von Interesse und Bedeutung.

Das kleine Büchlein, die Frucht der Arbeiten, die Vortmann in seinem Ruhestand ausgeführt und den Fachgenossen als letzte Gabe hinterlassen hat, sei bestens empfohlen. W. Fresenius.

Sulfatbestimmung. Die Zusammensetzung analytischer Bariumsulfatniederschläge. Das von Fr. L. Hahn und R. Otto[1]) veröffentlichte neue Fällungsverfahren, nach dem die beiden Reaktionskörper gleichmäßig in geringer Menge in eine kleine Menge vorgelegter Lösung eintropfen, sodaß dauernd ein ungefähr äquimolares Verhältnis vorhanden ist und reine Niederschläge erhalten werden, ist von J. M. Kolthoff und M. J. van Cittert[2]) in bezug auf die Fällung des Sulfat-Ions durch Bariumchlorid nachgeprüft worden.

Bestätigt wurde dabei, daß ein geringer Überschuß an $Ba^{\cdot\cdot}$ während der Fällung günstig ist und daß ein grobkrystallinisch sehr reiner Niederschlag erhalten wird. Auch wenn Kaliumchlorid oder -nitrat in der zu

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 257 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 392 (1923). — [2]) Diese Ztschrft. **63**, 392 (1923).

fällenden Sulfatlösung vorhanden ist, sind die Resultate gut, Bariumnitrat darf aber zur Fällung nicht verwendet werden. Unterschiede in den Befunden liegen dagegen vor hinsichtlich der günstigsten Säurekonzentration für die Fällung aus salzarmen Lösungen und der Ergebnisse bei der Fällung des Bariumsulfats in Gegenwart von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Diese Unterschiede konnten teilweise durch die verschiedene Behandlung der Niederschläge erklärt werden, denn Kolthoff und van Cittert benutzten den Winklerschen Kelchtrichter zum Filtrieren und Trocknen der Niederschläge, während Hahn und Otto auf Papier filtrierten und glühten.

Fr. L. Hahn und R. Keim[1]) prüften deshalb ihrerseits nach, welchen Einfluß die Trockentemperatur und nachfolgende Behandlung der erhaltenen Bariumsulfatniederschläge auf die Zusammensetzung, bezw. das Gewicht der Niederschläge ausübt. Zahlreiche Niederschläge wurden auf Porzellanfiltertiegel filtriert und erst bei 120° C getrocknet, dann im Schutztiegel bei etwa 500° C geglüht und schließlich im elektrischen Ofen bis zum konstanten Gewicht gebracht. Weiter wurde noch die Wirkung der Zeitdauer bis zur Filtration der Niederschläge untersucht: Filtration sofort nach dem Erkalten (3—4 Stunden nach der Fällung) und nach Stehenlassen über Nacht (15—20 Stunden).

Im Mittel der oft merklich voneinander abweichenden Versuchsergebnisse erhielt man:

	Beim Filtrieren nach	
	3—4 Stunden % der Theorie	15—20 Stunden % der Theorie
im Trockenschrank (120° C)	99,72	100,36
im Schutztiegel (etwa 500° C) . . .	99,41	100,09
im elektrischen Ofen (etwa 1000° C)	99,16	99,80

Die Gewichtsdifferenzen betragen also in beiden Reihen zwischen Trockenschrank und Schutztiegel und zwischen diesem und dem elektrischen Ofen gleichmäßig je 0,3%, die Glühverluste steigen noch, wenn Kaliumchlorid bei der Fällung zugegen ist; für 2 Mol K_2SO_4 auf 1 Mol KCl betragen sie zwischen 120 und 500° C, bezw. 500 und 1000° C 0,4 bezw. 0,3% und für 4 Mol KCl je 0,4%.

Übereinstimmend mit den Angaben von Kolthoff und van Cittert erhält man also beim sofortigen Filtrieren und Trocknen der Niederschläge etwas zu niedrige Werte, die beim Glühen noch um so mehr sinken, je höher die Glühtemperatur steigt. Der nicht unbeträchtliche Gewichtsverlust beim Glühen veranlaßt nun die Frage, ob nicht ein Teil des SO_4'' als freie Schwefelsäure mit in den Niederschlag geht. Um einen Einblick in die Zusammensetzung der Bariumsulfatniederschläge

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **206**, 398 (1932).

zu erhalten, der schon von anderen Seiten die verschiedenste Deutung gegeben wurde, ermittelt man für je eine Lösung von Kaliumsulfat und Bariumchlorid:

1. Die wahre Äquivalenz, die angibt, welche Mengen der Lösungen äquivalente Mengen von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' enthalten, also gleiche Mengen $BaSO_4$ liefern sollen. Durch sorgfältiges Abdampfen und Glühen (beim $Ba^{\cdot\cdot}$ unter Zusatz von reinster Schwefelsäure) kann man dies ermitteln.

2. Die Gewichtsäquivalenz, die angibt, welche Mengen der Lösungen, mit einem geeigneten Überschuß der anderen gefällt, gleiche Mengen $BaSO_4$ liefern.

3. Die Fällungsäquivalenz, die angibt, welche Mengen der beiden Lösungen erforderlich sind, um im Filtrat gleiche Mengen $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' zu erhalten.

Nur die wahre Äquivalenz ist für bestimmte Lösungen eine Konstante und maßgebend, weil die beiden anderen schwanken können. Wie sie dies tun und auf welche Art, wie die Größenverhältnisse sind und die Abweichungen im Gewicht der erhaltenen vom Gewicht der berechneten Niederschläge, kann, wenn man das ermittelt hat, die Möglichkeit geben, die Art der Verunreinigungen kennenzulernen.

Die Verfasser unterscheiden in den Niederschlägen zunächst zwei Gruppen von Fremdstoffen, reaktionsfremde, das sind Körper, die keine der beiden Fällungskomponenten enthalten und reaktionseigene Körper, die $Ba^{\cdot\cdot}$ oder SO_4'' enthalten.

1. Die reaktionsfremden Nebenstoffe (H_2O, KCl) erhöhen das Gewicht der Niederschläge und lassen wahrscheinlich die Äquivalenzen unverändert.

2. Die reaktionseigenen Nebenstoffe, wie H_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$ $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ u. a. erniedrigen einesteils das Gewicht des Niederschlags, wenn $Ba^{\cdot\cdot}$ oder SO_4'', durch die Fremdkörper ersetzt werden, wodurch die Fällungsäquivalenz eine Veränderung erleidet. Auf der anderen Seite wirken sie aber erhöhend, weil die durch sie ersetzten Mengen $Ba^{\cdot\cdot}$ oder SO_4'' wieder entsprechende Mengen der Gegenkomponenten erfordern; die Fällungsäquivalenz wird hier in umgekehrter Richtung verändert, während die Gewichtsäquivalenz wahrscheinlich auch hier unverändert bleibt.

Die Verfasser sind der Meinung, daß das bei Sulfatbestimmungen mit steigender Salzsäurekonzentration geringer werdende Gewicht des Bariumsulfats nicht durch erhöhte Löslichkeit des Niederschlags bewirkt wird, weil dieses Mindergewicht durch erhöhten $Ba^{\cdot\cdot}$-Zusatz nicht verschwindet. Möglicherweise mengt sich dem Niederschlag H_2SO_4 in steigender Menge bei, wodurch auch der starke Gewichtsverlust zwischen Trocknen und Glühen eine Erklärung findet.

Um die Fällungsäquivalenz zu ermitteln und ihre Änderung bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen zu erforschen, wurden $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' im Filtrat der Niederschläge nephelometrisch bestimmt. Diese Bestimmungsart, die nur verwertbar ist, wenn man die Fällung in neutraler

oder ganz schwach saurer Lösung bewirkt (stark saure Lösungen stumpft man ab), wurde in dem von Fr. L. Hahn[1]) beschriebenen Farbtonnephelometer ausgeführt, das sich hierbei vorzüglich bewährte. Nahe dem Äquivalenzpunkt stets gleiche Mengen von $Ba^{\cdot\cdot}$ wurden mit steigenden Mengen $SO_4^{\prime\prime}$ gefällt; in den Filtraten wurden die beiden Reaktionspartner nephelometrisch bestimmt. Vollkommene Äquivalenz im Filtrat war nicht erforderlich, weil die Fällungsäquivalenz durch Interpolieren aus den benachbarten Werten errechnet werden konnte.

Um die Veränderung der Fällungsäquivalenz zu erforschen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen gleichbleibende Mengen von K_2SO_4 mit gleichbleibendem Überschuß an $BaCl_2$ und steigendem Zusatz von KCl mit den nachfolgenden Ergebnissen gefällt wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Die Lösung enthielt Mol KCl auf 1 Mol K_2SO_4	0	1	2	3	5		10	
Der Niederschlag enthielt Mol $Ba^{\cdot\cdot}$: zu Mol $SO_4^{\prime\prime}$	1,000	0,994	0,990	0,986	0,988	0,985	0,983	0,980
Also K_2SO_4 oder H_2SO_4 (in Mol-%)	0	0,6	1,0	1,4	1,2	1,5	1,7	2,0
Der Niederschlag sollte wiegen % der Theorie, wenn er K_2SO_4 enthielt, getrocknet oder geglüht					99,7	99,6	99,6	99,5
Wenn er H_2SO_4 enthielt, getrocknet					99,3	99,1	99,0	98,9
„ „ „ „ geglüht					98,8	98,5	98,3	98,0
Der Niederschlag wog getrocknet					99,4	99,4	99,3	99,3
„ „ „ geglüht					99,4	99,3	99,1	99,1

Die Zahlen bei den Versuchen mit 0—3 Mol KCl sind Mittelwerte größerer Versuchsreihen, bei 5 und 10 Mol KCl je zwei Einzelversuche. Ein Zusatz von KCl verschiebt also die Fällungsäquivalenz; die Niederschläge enthalten weniger Barium. Der Überschuß an Schwefelsäure kann zum mindesten nicht vollständig als K_2SO_4 in den Niederschlägen enthalten sein, dazu sind sie zu leicht; für einen ausschließlichen Gehalt an H_2SO_4 sind aber vor allem die geglühten Niederschläge zu schwer, während das Gewicht der getrockneten Niederschläge mit dieser Annahme stimmen könnte.

Eine genauere Erklärung für die Änderung der Fällungsäquivalenz war zunächst nicht möglich, weil die Prüfung zwar unter gleichen Bedingungen (mit merklichem Überschuß an Reagens), aber in verschiedenen Versuchsreihen durchgeführt worden war, während nahezu äquimolare Mengen beider Komponenten erforderlich waren.

Um der Lösung der Frage näher zu kommen, wurden nun gemessene Mengen von genau eingestellten Lösungen miteinander umgesetzt; im

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1543 (1930); vergl. diese Ztschrft **88**, 365 (1932).

gleichen Versuch wurden das Gewicht des Niederschlags und die im Filtrat befindlichen Mengen von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' bestimmt.

I. Der Gehalt von rund 0,25 *m*-Lösungen von $BaCl_2$ und K_2SO_4 wurde durch Eindunsten ($Ba^{\cdot\cdot}$ unter H_2SO_4-Zusatz) und Konstantglühen bestimmt. Dabei ergab sich als wahre Äquivalenz: 20 *ccm* SO_4''-Lösung = 19,96 *ccm* $Ba^{\cdot\cdot}$-Lösung.

II. Jede der Lösungen wurde mit einem Überschuß der anderen gefällt. Der Vergleich der entstandenen Mengen an Bariumsulfat gibt als Gewichtsäquivalenz: 20 *ccm* SO_4''-Lösung = 19,94 *ccm* $Ba^{\cdot\cdot}$-Lösung, Abweichung von der wahren Äquivalenz = 0,1%.

Dieses Ergebnis war gleichmäßig und unabhängig von den zugesetzten Mengen KCl und dem verschiedenen Mindergewicht der Niederschläge, es werden also die Bestimmungen von $Ba^{\cdot\cdot}$ wie die von SO_4'' durch die Anwesenheit von KCl gleichartig beeinflußt.

III. Von den fünffach verdünnten Lösungen (0,05 Mol) wurden jetzt je 20 *ccm* Sulfatlösung mit steigenden Mengen $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt; nach 2½ Stunden wurde filtriert. Der vollständig ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen (bei 150° C) sowie nach dem Glühen gewogen.

Bei diesen Versuchen sind also aus den Gehaltsbestimmungen der Lösungen die angewendeten Mengen (1) und durch die nephelometrische Prüfung die in Lösung gebliebenen Mengen (2) von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' bekannt. Ferner aus den Differenzen von (1) und (2) die Menge an „reinem" $BaSO_4$ im Niederschlag (3) und der Überschuß an $Ba^{\cdot\cdot}$ oder SO_4'' im Filtrat. Es war stets (von KCl-freien Lösungen vielleicht abgesehen) ein erkennbarer Überschuß an SO_4'' vorhanden, also H_2SO_4 oder K_2SO_4.

Bekannt ist weiterhin der Glühverlust. Übersteigt derselbe den nach (3) errechneten Gehalt von H_2SO_4 im Niederschlag, so müssen noch flüchtige, reaktionsfremde Stoffe in ihm sein; im anderen Fall muß ein entsprechender Teil des überschüssigen SO_4'', als K_2SO_4 gebunden, in dem Niederschlag enthalten sein.

Es könnten auch gleichzeitig KCl und H_2SO_4 nebeneinander in dem Niederschlag vorhanden sein und beim Trocknen beständig bleiben. Bei der Prüfung zahlreicher Niederschläge durch Auflösen in konz. H_2SO_4 und Auffangen des ausgetriebenen HCl in Wasser konnte aber in den getrockneten wie in den geglühten Niederschlägen nephelometrisch nur weniger als 0,1 *mg* Cl nachgewiesen werden.

Das nach diesen Darlegungen errechnete Sollgewicht des Niederschlags stimmt nun, wie in Tabelle 2 (S. 269) an zwei Beispielen gezeigt wird, tatsächlich mit dem gefundenen Gewicht gut überein.

Wenn die in Lösung gebliebenen und ermittelten Mengen an $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' bei der Berechnung berücksichtigt werden, ergibt sich trotzdem ein beträchtliches Mindergewicht des Niederschlags, das so groß ist, daß es nur durch die Annahme, daß ein merklicher Bruchteil des gefällten SO_4'' als H_2SO_4 in dem Niederschlag enthalten ist, erklärt werden kann. Damit stimmt auch die beträchtliche Gewichtsabnahme der Niederschläge zwischen Trocknen und Glühen überein.

Tabelle 2.

	I	II
SO_4'': Angewendet . . .	1,000 *mmol*	1,000 *mmol*
im Filtrat	0,010 „	0,010 „
also im Niederschlag	0,990 *mmol*	0,990 *mmol*
$Ba^{\cdot\cdot}$: Angewendet . . .	0,988 *mmol*	0,993 *mmol*
im Filtrat	0,010 „	0,015 „
also im Niederschlag	0,978 *mmol*	0,978 *mmol*
Überschuß an SO_4'':	0,012 *mmol*	0,012 *mmol*
Glühverlust	1,7 *mg*	. . . . . 1,3 *mg*
davon H_2SO_4 (0,012 *mmol*)	1,2 „	. . . . . 1,2 „
reaktionsfremd, flüchtig	0,5 „	. . . . . 0,1 „
Niederschlag berechnet:		
$BaSO_4$ (0,978 *mmol*)	228,4 *mg*	. . . . . 228,4 *mg*
H_2SO_4	1,2 „	. . . . . 1,2 „
reaktionsfremd, flüchtig	0,5 „	. . . . . 0,1 „
Summe	230,1 *mg*	. . . . . 229,7 *mg*
Gefunden	229,4 „	. . . . . 229,9 „
Abweichung	— 0,7 *mg*	. . . . . + 0,2 *mg*

Bei der Fällung von SO_4'' aus Ca-haltigen Lösungen wurden im Gegensatz zu Kolthoff und van Cittert die Befunde von Hahn und Otto bestätigt, d. h. stets zu leichte Niederschläge erhalten, in denen wesentliche Mengen von Calcium nachgewiesen wurden. Der Gewichtsverlust ist vermutlich auf Ersatz von $Ba^{\cdot\cdot}$ durch $Ca^{\cdot\cdot}$, bezw. H_2 zurückzuführen. Bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wurden jedoch die Angaben von Kolthoff und van Cittert im Gegensatz zu denen von Hahn und Otto bestätigt; hier spielen also jetzt noch unübersehbare Zufälle mit. Hinsichtlich dieser im wesentlichen analytischen Einzelheiten sei auf die Dissertation von R. Keim[1]) verwiesen.

J. Newton Friend und W. N. Wheat[2]) fällen Sulfat-Ion aus reinen Lithiumsulfatlösungen in starker Verdünnung bei 100° C mit der doppelten Menge der erforderlichen Bariumchloridlösung. Die Adsorptionsfähigkeit des Bariumsulfats wird dadurch herabgesetzt; durch längeres Stehen wird dazu noch die Menge des adsorbierten Alkalisulfats vermindert.

Die etwa 350 *ccm* betragende Lithiumsulfatlösung wird mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Acidität nahezu 0,01 n wird, dann zum Sieden erhitzt und tropfenweise unter dauerndem Umrühren mit einem 100%igen Überschuß von verdünnter Bariumchloridlösung gefällt. Man läßt die Fällung 10 Minuten bei etwa Siedetemperatur stehen und dann über

[1]) Dissertation, Frankfurt a. Main 1927. — [2]) Analyst **57**, 559 (1932).

Nacht absitzen. Sofortige Filtration gibt unrichtige Resultate. Die klare, überstehende Flüssigkeit wird so gut als möglich durch ein Filter abdekantiert; zu dem Bariumsulfat setzt man etwa 350 *ccm* destilliertes Wasser und erhitzt mindestens 2 Stunden unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad, um den größten Teil der adsorbierten Stoffe wieder in Lösung zu bringen. Kürzere Erhitzungsdauer (40 Minuten) genügt nicht zu diesem Zweck. Die Lösung wird abgekühlt und abdekantiert; der Niederschlag wird auf dem Filter mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Durch das Filtrieren in der Kälte wird die Löslichkeit des Bariumsulfats so weit herabgedrückt, daß eine Korrektur überflüssig wird. Der Niederschlag wird getrocknet, so gut als möglich vom Filter getrennt und in einen Porzellantiegel (nicht Platin) gebracht, daneben wird das Filter getrennt verascht. Nach dem Glühen setzt man 1 Tropfen verd. Schwefelsäure zu, glüht wieder und wägt.

Die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Fällungsversuche zeigten, daß bei sofortiger Filtration das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Zum Teil waren bei Anwendung von 0,27—0,39 *g* wasserfreiem Lithiumsulfat die Ergebnisse zu hoch, meistens aber zu niedrig, wahrscheinlich infolge der größeren Löslichkeit des Bariumsulfats in der heißen Lösung. Die Acidität, die zwischen 0,01 n und n schwankte, war weniger von Einfluß, wohl aber war das Minderergebnis bei nur geringem Bariumchloridüberschuß ganz erheblich. und zwar bei heißer, sofortiger Filtration etwa doppelt so groß als bei kalter Filtration nach 1stündigem Stehen. Nach der oben angeführten Fällungsvorschrift fanden die Verfasser anstatt 0,3875 *g* Li_2SO_4 0,3872—0,3879 *g* wieder.

Nach E. A. Nikitina und A. W. Babajewa[1]) gibt die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure als Bariumsulfat in Gegenwart von Chromichlorid dann brauchbare Resultate, wenn die Fällung mit 1%iger Bariumchloridlösung langsam und in der Kälte vorgenommen wird. Chromat muß vor der Fällung in essigsaurer Lösung reduziert werden; dann fällt man entweder mit 1%iger Bariumchloridlösung kalt oder mit 1%iger Bariumacetatlösung in der Wärme.

In einer Mischlösung von Chromat und Sulfat reduziert man das Chromat durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol und scheidet das Chrom mit Ammoniak ab, im Filtrat fällt man SO_4 wie gewöhnlich.

Bei der direkten Titration von Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd und umgekehrt treten infolge Okklusion und Adsorption der Partner Schwierigkeiten auf, über die J. M. Kolthoff und E. B. Sandell[2]) Untersuchungen veröffentlicht haben.

Der Titer der verwendeten Lösungen von Schwefelsäure und Bariumhydroxyd wurde durch gegenseitige Titration ermittelt und kontrolliert, bezw. korrigiert durch Titration mit Salzsäure oder Natronlauge. Die

[1]) U. S. S. R. Scient-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10, 9 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1604 (1931). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 115 (1931).

Konzentration aller Lösungen ist ausgedrückt in $gn = g$ äqu. in 1000 g der betreffenden Lösung.

Die Konzentration der Salzsäure wurde ermittelt durch Titration von Natriumcarbonat (mit Bromkresolgrün oder Methylrot als Indikator), von Kaliumhydrocarbonat (Bromkresolgrün) und von Borax (Bromkresolgrün oder Methylrot) und im Mittel aus den sehr gut übereinstimmenden Titrationen zu 0,18084 gn gefunden.

Die Natronlauge wurde eingestellt gegen Benzoesäure, Oxalsäure und Kaliumbiphthalat (Phenolphthalein als Indikator). Ihre Konzentration erwies sich im Mittel der zahlreichen, gut stimmenden Titrationen zu 0,18914 gn: die Titerstellung der Bariumhydroxydlösung wurde ausgeführt durch Titration mit Benzoesäure, Oxalsäure und Kaliumbiphthalat. Auch hier stimmen die Titrationen gut überein und ergeben im Mittel eine Konzentration von 0,19232 gn.

Die Konzentration der Schwefelsäure ergab sich mit denselben Materialien wie bei der Salzsäure im Mittel zu 0,20493 gn.

Zu der Titerstellung der Bariumhydroxydlösung ist zu bemerken, daß der entstehende Niederschlag von Bariumoxalat etwas Oxalat mitreißt, wenn man die Oxalsäurelösung kalt mit Bariumhydroxydlösung titriert. Erhitzt man die Flüssigkeit nach Erscheinen der ersten Rötung zum Sieden, kühlt wieder auf Zimmertemperatur ab und titriert zu Ende, so ist die Abweichung immer noch 0,35% vom theoretischen Wert, das ist etwas mehr, als von anderer Seite gefunden wurde. Selbst bei der Titration einer heißen Lösung von Oxalsäure beträgt die Abweichung noch 0,10%, weshalb sich die Oxalsäure zur Titerstellung einer Bariumhydroxydlösung nicht eignet, wenn große Genauigkeit verlangt wird. Kaliumbiphthalat dagegen gibt theoretische Werte, wenn eine 0,05 n-Lösung bei etwa 40—50° C titriert wird. Bei Zimmertemperatur titriert, kann gegen das Ende der Titration etwas Bariumphthalat auskrystallisieren und eine Spur Bariumhydroxyd mitreißen, der Fehler beträgt aber hier nur bis zu 0,05%. Erfolgte die Titration gegen Oxalsäure, wie vorher beim Kaliumbiphthalat beschrieben, so betrug die positive Abweichung 0,35%, bei der Titration der heißen Oxalsäurelösung sank die Abweichung bis auf ein Minimum herab und die Indikatorfärbung veränderte sich nicht, wenn zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt wurde.

Die Titration der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd, deren Verhältnis zueinander wie $\frac{0{,}20493}{0{,}19232} = 1{,}0660$ war, wurde auf verschiedene Weise ausgeführt. Bei der Titration in der Kälte blieb der Endpunkt nicht bestehen, weshalb erhitzt und Bariumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt wurde; nach 5 Minuten langem Kochen wurde die Titration kalt beendet und das Verhältnis 1,067 gefunden. Wenn das Bariumhydroxyd rasch zu der heißen Schwefelsäurelösung gegeben wurde bis zur ersten Rötung, dann 5 Minuten gekocht (wobei die Rötung nur wenig abblaßte) und kalt zu Ende titriert wurde, war das Verhältnis 1,072. Bei langsamem Zufließenlassen der Barium-

hydroxydlösung zu der heißen Schwefelsäurelösung war der Endpunkt wie vorher erreicht bei dem Verhältnis 1,070. Bei Versuch 4 wurden 20% neutrale 0,5 n-Bariumchloridlösung im Überschuß tropfenweise zu der Schwefelsäure gegeben; unmittelbar darauf wurde titriert; nach der ersten Farbenänderung der Lösung wurde 5 Minuten gekocht und kalt zu Ende titriert, wobei ein Verhältnis von 1,057 erhalten wurde. Bei Versuch 5 wurde nach dem Bariumchloridzusatz wie vorher zum Sieden erhitzt, 1 Stunde auf 100° C gehalten und, nach dem Stehen über Nacht, wie bei Versuch 4 titriert, das Verhältnis war hier ebenfalls 1,057. Wurde die Bariumchloridlösung heiß und tropfenweise zu der heißen Schwefelsäure gegeben, mit Bariumhydroxyd heiß titriert, nahe dem Endpunkt kurze Zeit gekocht und kalt zu Ende titriert, so wurde das Verhältnis 1,062 gefunden, ließ man die Fällung wie vorher 1 Stunde bei 100° C stehen und titrierte kalt nach Stehen über Nacht, so wurden praktisch dieselben Resultate erhalten. Ließ man die Schwefelsäure zu überschüssigem Bariumchlorid fließen und titrierte in heißer Lösung, dann kalt zu Ende, so ergab sich auch ein Verhältnis von 1,062; dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn Bariumnitrat zu der Schwefelsäure bei 100° C gegeben, dann abgekühlt und titriert und nach nochmaligem Kochen kalt zu Ende titriert wurde.

Bei der Titration der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd gibt somit außer der Titration in der Kälte keine andere Ausführungsart zufriedenstellende Resultate. Die besten Werte werden erhalten, wenn die Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit Bariumhydroxyd unter Verwendung von Phenolphthalein, Phenolrot oder Methylrot als Indikator titriert wird. Nach der ersten Farbenänderung wird zum Sieden erhitzt und mehr Bariumhydroxyd zugegeben, bis die Farbe 15—30 Sekunden bestehen bleibt; dann kocht man 5 Minuten lang und titriert kalt zu Ende (Schutz vor Kohlendioxyd durch ein Natronkalkrohr).

Die Titration von Bariumhydroxyd mit Schwefelsäure wurde ungefähr nach demselben System wie bei der umgekehrten Titration ausgeführt. Bei Versuch 1a wurde die erste Farbenänderung als Endpunkt angenommen und ein Verhältnis Schwefelsäure:Bariumhydroxyd von 1,084 anstatt des berechneten von 1,066 gefunden. Wurde die Lösung dann gekocht, so wurde sie durch das hierbei wieder in Lösung gehende, vorher mitgefällte Bariumhydroxyd wieder alkalisch. Bei einem Nebenversuch wurde durch mehrmaliges Kochen und Rücktitration mit Schwefelsäure in der Kälte schließlich 1,083 gefunden, gegen 1,087 am Anfang. Bei Versuch 1b wurde kalt titriert wie vorher und nach erreichtem Endpunkt etwa 1 *g* der eingestellten Schwefelsäure zugegeben, 10 Minuten gekocht, abgekühlt und der Säureüberschuß mit Bariumhydroxyd zurückgemessen; das Verhältnis war hier 1,076. Versuch 2a wurde heiß titriert bis zum Farbenumschlag, dann wurde 10 Minuten gekocht, abgekühlt und die Titration kalt beendigt bei dem Verhältnis von 1,082. Bei Versuch 2b wurde nach der Titration und dem Farbenumschlag bei 100° C wieder etwa 1 *g* der eingestellten Schwefelsäure zugegeben usw. wie bei Versuch 1b. Hier war das erreichte Ver-

hältnis 1,075. Versuch 3a erfolgte durch tropfenweisen Zusatz von Bariumhydroxyd zu 50 *ccm* 0,5 n-Kaliumsulfatlösung und Titration mit Schwefelsäure in der Kälte. Da der Endpunkt nicht bestehen blieb, wurde 5 Minuten gekocht, abgekühlt und mit Schwefelsäure austitriert. Das so erhaltene Verhältnis war 1,070. Wurde nun nochmals 1 Stunde gekocht und titriert, so sank das Verhältnis auf den theoretischen Wert 1,066. In Versuch 3b wurde wie vorher das Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur zu dem Kaliumsulfat gegeben und nach Erreichung des wieder verschwindenden Endpunktes 1 *g* Säure im Überschuß zugegeben und 10 Minuten gekocht, beim folgenden Austitrieren in der Kälte wurde das Verhältnis 1,064 gefunden. Zu 50 *ccm* heißer 0,2 n-Kaliumsulfatlösung wurde bei Versuch 4a langsam unter Umschwenken $Ba(OH)_2$-Lösung zugefügt; nach dem Abkühlen war bei Erreichung des ersten Endpunktes mit Schwefelsäure das Verhältnis 1,083. Beim darauffolgenden Kochen der Flüssigkeit wurde wieder Bariumhydroxyd langsam herausgelöst und die auftretende alkalische Reaktion jeweils durch Zusatz von Schwefelsäure aufgehoben, bis schließlich ein Verhältnis von 1,071 erreicht wurde. Versuch 4b wurde wie 4a begonnen. Bei Erreichung des Endpunktes in der Kälte wurde die Flüssigkeit mit 1 *g* 0,2 n-Schwefelsäure im Überschuß versetzt und 10 Minuten gekocht; die Titration wurde dann bei Zimmertemperatur zu Ende geführt; dabei wurde das Verhältnis 1,066 (= dem theoretischen) gefunden. Bei Versuch 5a ließ man 50 *ccm* 0,5 n-Kaliumsulfatlösung bei Zimmertemperatur langsam zu der kalten Bariumhydroxydlösung zufließen; die Mischung wurde kalt mit Schwefelsäure titriert. Bei dem letzten Versuch war die Ausführungsweise dieselbe wie vorher, aber wenn der Endpunkt in der Kälte erreicht war, wurde ein geringer Überschuß von 0,2 n-Schwefelsäure zugegeben, 10 Minuten gekocht und kalt zu Ende titriert. Im ersten Fall war das Verhältnis SO_4'' zu BaO'' 1,083 und im letzten 1,078.

Die beste Ausführung der Titerstellung einer Bariumhydroxydlösung mit Schwefelsäure ist also die nach Versuch 4b, Zusatz von Schwefelsäure im Überschuß, Kochen und Zurücktitrieren. Auf diese Weise wird die von dem Niederschlag adsorbierte Base langsam wieder herausgelöst und zur Reaktion gebracht. Der entstehende Fehler kann hier nur noch 0,0—0,2% erreichen, während er bei den anderen Versuchen bis zu einigen Prozent betrug.

P. Grigorjew und S. Korol[1]) unterwarfen die volumetrischen SO_4''-Bestimmungsmethoden von Z. Mindalew[2]), D. Köszegi[3]) und die Benzidinmethode einer Nachprüfung hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Betriebsmethoden. Dabei ergab das Chromatverfahren von Köszegi gute Resultate bei der Bestimmung des SO_4''-Gehaltes von H_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$ usw., während bei der SO_4''-Bestimmung in Silicatmineralien, Zement usw. Schwierigkeiten auftraten. Die Verfasser empfehlen, bei der Gipsbestimmung in Zement nach der Methode von

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **7**, 1004 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 318 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **75**, 392 (1928). — [3]) Diese Ztschrft. **77**, 203 (1929).

Köszegi eine ganz kleine Menge Salzsäure und 3—4 *g* Natriumacetat zuzusetzen. Bei Gegenwart organischer Verbindungen, wie z. B. in humushaltigen Tonen, versagt die Benzidinmethode und nach der Chromatmethode erhält man zu niedrige SO_4''-Werte.

N. A. Tananaeff[1]) versucht die SO_4''-Bestimmung in wasserlöslichen Sulfaten durch Zugabe von überschüssiger Bleinitratlösung und Titration des Bleiüberschusses im Filtrat vom Bleisulfat mit Natriumcarbonat und Phenolphthalein als Indikator auszuführen.

Zur Titration des Bleinitrats werden 25 *ccm* Lösung mit 0,5 *ccm* Indikatorlösung versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf unter Schütteln schnell auf Rosa titriert wird. Wenn die Farbe verschwindet, gibt man noch einige Tropfen Natriumcarbonatlösung zu, gießt dann vom Niederschlag ab, setzt das gleiche Volumen Wasser zu, kocht auf und titriert nach weiterem Zusatz von 0,5 *ccm* des Indikators auf Schwachrosa. Die Abweichung gegenüber der gravimetrischen Bestimmung beträgt bis zu 0,2%.

Um SO_4'' zu bestimmen, werden 25 *ccm* der etwa 0,1 n-Sulfatlösung mit 50 *ccm* 0,1 n-Bleinitratlösung versetzt, auf das Volumen von 100 *ccm* gebracht und filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden, wie vorher angegeben, mit Natriumcarbonat titriert.

Eine direkte Titration des Bleisulfats ist ausführbar, wenn man eine Einwage von Bleisulfat, entsprechend etwa 25 *ccm* 0,1 n-Natriumsulfatlösung, mit 50 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung etwa 1 Minute kocht, dann filtriert und den Natriumcarbonatüberschuß im Filtrat mit Salzsäure und Methylorange zurücktitriert.

E. König[2]) führt die Schnellbestimmung der freien Schwefelsäure in Ammonsulfat unter Verwendung einer mit Methylenblau angefärbten Methylrot-Indikatorlösung durch Titration mittels eines Tropffläschchens nach Kunz-Krause aus, welches bezüglich der Tropfenzahl auf Prozent freie Säure geeicht ist.

Die SO_4''-Bestimmung ist neben der Bestimmung der Carbonate bei der Bereitung des Kesselspeisewassers notwendig zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Verhältnisses zwischen Sulfat und Carbonat und muß schnell auch von weniger geübten Händen ausgeführt werden können.

Für die Bestimmung der Gesamtalkalinität stehen nach D. Northall-Laurie[3]) genügend gute Methoden zur Verfügung, für die Sulfatbestimmung am Kessel aber hat man als einzige nur ein Trübungsverfahren, wonach man Bariumchloridlösung zu einer abgemessenen Menge Wassers gibt und die Trübung mit einem Parallelversuch von bekanntem SO_4''-Gehalt vergleicht. Da aber hier die Korngröße der Bariumsulfatteilchen die Prüfung beeinflußt, schlägt der Verfasser vor, eine abgemessene Wassermenge mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat zu schütteln und das gebildete Natriumcarbonat mit Phenolphthalein als Indikator zu titrieren.

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 939 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3364 (1931). — [2]) Brennstoffchemie **13**, 265 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1660 (1932). — [3]) Analyst **56**, 526 (1931).

Den Bariumcarbonatschlamm bereitet man sich durch Zusammenbringen von Bariumcarbonat mit Wasser oder man vermischt in Wasser gelöste äquivalente Mengen von Bariumchlorid und Natriumcarbonat. Die überstehende Flüssigkeit prüft man mit 1 Tropfen Natriumcarbonatlösung, ob alles Barium ausgefällt ist, dann filtriert man auf einen Büchnertrichter und wäscht etwas aus. Der Niederschlag wird mit frisch destilliertem Wasser zu einem Schlamm von der nötigen Konsistenz angerührt, hierzu gibt man etwas Phenolphthaleinlösung und beim Entstehen einer Rotfärbung tropfenweise so lange 0,1 n-Salzsäure, bis auch die geringste Färbung wieder verschwunden ist.

Die Bestimmung von SO_4'' wird nun folgendermaßen ausgeführt: Zu 100 *ccm* Wasser in einem konischen 300 *ccm*-Kolben gibt man 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und dann tropfenweise 0,1 n-Salzsäure bis zur Entfärbung. Jetzt notiert man den Bürettenstand und gibt 10—20 *ccm* der Bariumcarbonataufschlämmung zu. Das durch die Umsetzung von Bariumcarbonat und löslichem Sulfat entstehende Natriumcarbonat bewirkt sofort eine starke Rötung, die man durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 n-Salzsäure wegnimmt.

Bei sorgfältigem, nicht zu schnellen Säurezusatz ist noch keine bemerkbare Einwirkung der Säure auf das suspendierte Bariumcarbonat erfolgt, wenn alles lösliche Carbonat in Bicarbonat übergeführt ist. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* 0,1 n-HCl $\times$ 96 gibt *g* SO_4/*cbm* an oder $\times$ 142 = *g* Na_2SO_4/*cbm*.

Die vorgeschlagene Methode kann selbstverständlich die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung nicht erreichen, erfüllt aber schnell und genau genug den beabsichtigten Zweck. Auf gravimetrischem Weg wurden z. B. in einem Wasser 1572 *g* SO_4/*cbm* und nach der beschriebenen volumetrischen Methode 1585 *g* SO_4/*cbm* gefunden.

M. G. Raeder[1]) verwendet Natriumrhodizonat als Indikator bei der mikrotitrimetrischen Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten.

Die Rhodizonsäure — Dioxydichinoyl — bildet beim Zusammenbringen mit Bariumsalz eine schwer lösliche, stark carminrote Verbindung, die von Sulfat-Ionen unter Abscheidung von Bariumsulfat zersetzt und entfärbt wird. Diese Eigenschaft der Rhodizonsäure ist zuerst von F. Feigl[2]) verwertet und später von ihm zu einer sehr empfindlichen Tüpfelmethode[3]) zum Nachweis des Sulfat-Ions ausgearbeitet worden.

Die Auswertung der Rhodizonatreaktion zu einer makrometrischen SO_4''-Bestimmung scheiterte aber bisher nach R. Strebinger und L. v. Zombory[4]) daran, dass die Reaktion bei Alkalisulfaten ohne scharfen Umschlag verläuft und bei der direkten Titration der freien Schwefelsäure eine Zerstörung der freien Rhodizonsäure stattfindet. Zugabe eines Überschusses von Bariumchlorid und Rücktitration mit

[1]) Kongelige Norske Videnskabers Selskab Forhandlinger **5**, 32 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 50 (1925). — [3]) Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931). — [4]) Diese Ztschrft. **79**, 1 (1930).

Alkalisulfat oder Schwefelsäure soll die Titration brauchbar machen, denn Strebinger und Zombory empfehlen die Titration von Bariumchlorid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Bei späteren Nachprüfungen hat sich die Methode jedoch als unbrauchbar erwiesen.

M. G. Raeder hat die Rhodizonatmethode, die als Makromethode versagt, zu einer rasch und genau ausführbaren Mikromethode umgestaltet, die vornehmlich für die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure in konz. Salpetersäure dienen soll. Die Empfindlichkeit der Rhodizonatreaktion ist ziemlich groß, denn etwa 0,1 *mg* Natriumrhodizonat in 3—4 Tropfen Wasser gelöst, gibt nach Zusatz von 1,5—2 *ccm* Alkohol mit 1 Tropfen 0,01 n-Bariumchloridlösung (= 0,02 *mg* Schwefelsäure) einen Umschlag von Gelb nach Rot; 2 Tropfen Bariumchloridlösung geben in warmer Lösung sofort eine starke Fällung von rotem Bariumrhodizonat. Reine 0,01 n-Ammonsulfatlösung gibt in Mengen bis zu 5 *ccm* in warmer Lösung und in Gegenwart von Alkohol einen Farbenumschlag mit der äquivalenten Menge 0,01 n-Bariumchloridlösung. Mit zunehmendem Volumen läßt die Schärfe des Umschlags nach, größere Flüssigkeitsmengen sind deshalb vorher einzuengen; mit zunehmender Sulfatkonzentration muß man auch eine entsprechend stärkere Bariumchloridlösung verwenden, um ein möglichst niedriges Endvolumen zu erhalten.

Das Verhältnis Wasser zu Alkohol ist insofern von Bedeutung, als der Umschlag in alkoholarmer Lösung wenig scharf ist; in sehr wasserarmem Alkohol ist das Natriumrhodizonat wenig löslich und die starke gelbe Farbe des Rhodizonat-Ions tritt deshalb nicht auf. Am schärfsten ist der Umschlag, wenn das Wasser eben ausreicht, um der Lösung die gelbe Färbung zu geben. Die wäßrige Rhodizonatlösung ist, besonders beim Erhitzen, wenig beständig, die Titrationsdauer muß deshalb möglichst kurz gehalten werden. Freie Säuren, welche die Rhodizonsäure zerstören, muß man zuerst abdampfen; der Abdampfrückstand muß mit Ammoniak abgeraucht werden. Das während der Titration entstehende Bariumsulfat ist durch mitgerissenes Rhodizonat mehr oder weniger gefärbt, bei größeren Sulfatmengen ist deshalb gegen das Ende der Titration ein Nachfügen von Rhodizonat notwendig, die gefärbte Bariumsulfatfällung ist jedoch leicht von dem flockigen roten Bariumrhodizonat zu unterscheiden. Das Mitreißen des Rhodizonats durch den Bariumsulfatniederschlag ist nach dem Verfasser wahrscheinlich die Ursache der von J. M. Kolthoff[1]) erwähnten Inaktivierung des Indikators.

Um die Schwefelsäure in Salpetersäure zu bestimmen, werden 10—25 *ccm* Salpetersäure in einem entsprechend geräumigen, niedrigen Porzellantiegel zur Trockne verdampft[2]). Den Rückstand befeuchtet man mit 2 Tropfen konzentriertem, sulfatfreien Ammoniak und 3—4 Tropfen Wasser und führt die Flüssigkeit mittels eines Glasstabes an den Tiegelwänden entlang; dann dampft man wiederum zur Trockne. Den Rückstand nimmt man jetzt mit 3—4 Tropfen Wasser

[1]) Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 272 (1931). — [2]) Über die Art des Eindampfens werden Angaben nicht gemacht.

unter Befeuchten der Tiegelwände auf und setzt etwa 0,1 *mg* Natriumrhodizonat zu, bei Einzelanalysen in Form eines festen Körnchens, bei Serienanalysen am besten in Form eines Tropfens einer frisch bereiteten wäßrigen Lösung von entsprechender Konzentration. Man läßt 1,5—2 *ccm* Alkohol die Tiegelwände entlang einfließen, erhitzt die Lösung jetzt über einer Sparflamme bis zum Blasenwerfen und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,01 n-Bariumchloridlösung. Bei dem ersten Anzeichen einer Rotfärbung erhitzt man erneut, weil die Umsetzung zwischen Bariumrhodizonat und Sulfat-Ion bei niedriger Temperatur ziemlich träge verläuft. Die Titration ist beendet, sobald eine Ausflockung von rotem Bariumrhodizonat sichtbar wird.

Der Verfasser hat bei Kontrollversuchen in 100 *g* hochprozentiger, synthetischer Salpetersäure nach seiner Rhodizonatmethode mit 25 *ccm* Säure 1,17 *mg* und nach der Bariumsulfatmethode mit 100 *g* Säure 1,28 *mg* H_2SO_4 gefunden. W. M. Hartmann.

Nachweis von Sulfit-Ion. W. E. Malinowski[1]) weist schweflige Säure, bezw. Sulfit-Ion in Gegenwart von Thiosulfat mit Hilfe von Fuchsin nach. Eine gesättigte, wäßrige Lösung der zu untersuchenden thiosulfathaltigen Substanz wird auf das 16fache verdünnt und mit 0,1 n-Essigsäure und Phenolphthalein neutralisiert. 10—15 *ccm* dieser Lösung werden tropfenweise mit einer Fuchsinlösung (0,34 *g* Fuchsin/1000 + 1 *g* H_2SO_4) versetzt. Wenn die ersten Tropfen nach einigen Sekunden entfärbt werden, so ist das ein sicherer Beweis für die Anwesenheit von schwefliger Säure, weil S_2O_3'' die Reaktion bei dieser Arbeitsweise nicht beeinflußt. W. M. Hartmann.

Bei Kohlenstoffbestimmungen in Metallen durch Verbrennen derselben im elektrischen Ofen fand N. M. Ketow[2]), daß für das Nachspülen der Chlorcalcium-U-Rohre der Apparatur eine Zeitdauer von etwa 1 Stunde notwendig ist. In senkrechten oder horizontalen Chlorcalciumrohren, die sich leicht durch Durchschneiden der U-Rohre und Verjüngung an einem Ende herstellen lassen, kann im Gegensatz dazu binnen wenigen Minuten das Kohlendioxyd quantitativ verdrängt werden. H. Brückner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. E. Baer. H. Brückner.

Literatur. Paul Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie. Dritte Auflage. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1933. Preis geb. RM. 36.—.

Das Erscheinen von drei Auflagen innerhalb von 6 Jahren zeigt ohne weiteres, daß das Karrersche Lehrbuch sich trotz der Vielzahl

[1]) Ukrain. chem. Journ. **5**, Wissensch. Teil, 181 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1793 (1931). — [2]) Ann. Inst. Polytechn. Oural **7**, 161 (1929/30); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2510 (1931).

der zur Verfügung stehenden Darstellungen der organischen Chemie einen besonderen Platz erworben hat. In erster Linie dürfte das auf das hervorragende Lehrtalent des Verfassers zurückzuführen sein. Karrer hat es verstanden, mit glücklicher Hand überall das Wesentliche in den Vordergrund zu stellen und dabei doch auch rein dem Stoffe nach sehr viel in dem rund 900 Seiten umfassenden Band unterzubringen. Wie eingehend jedesmal die allerneueste Entwicklung der organischen Chemie berücksichtigt ist, zeigt ein Vergleich der verschiedenen Auflagen. Das Buch kann daher nicht nur Studierenden empfohlen werden, es bietet vielmehr jedem Chemiker die Möglichkeit, sich verhältnismäßig rasch und unbedingt zuverlässig über den augenblicklichen Stand der organischen Chemie auf allen Einzelgebieten zu unterrichten. Wertvoll und in dieser Form sonst nicht vorhanden sind die zahlreichen beigegebenen Tabellen, die auch wirtschaftliche Fragen behandeln.

Hans Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Zweiter Band: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 35.—.

Als zweiten Band der fünften Auflage des so viel benutzten Werkes von Hans Meyer[1]) „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen" bringt das vorliegende Buch Angaben über die Eigenschaften, den Nachweis und die Bestimmung von nahezu 600 organischen Verbindungen. Die Angaben sind stets nach einem bestimmten Schema gemacht, sodaß man sich leicht in ihnen zurechtfindet. Überall sind zahlreiche Literaturangaben beigefügt. Die einzelnen Analysenvorschriften sind indessen so ausführlich gehalten, daß man wohl in fast allen Fällen, ohne auf die Literatur zurückzugreifen, nach ihnen arbeiten kann.

Julius Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis geb. RM. 39.—.

Der 19. Jahrgang des Jahrbuches der organischen Chemie bringt die traurige Nachricht, daß der Verfasser und Schöpfer desselben, unmittelbar nach Abschluß der Arbeiten für diesen Band, aus seiner wichtigen und erfolgreichen Arbeit abberufen wurde. Die Anordnung des vorliegenden Bandes entspricht ganz der früherer Jahre. Der Umfang ist nicht unerheblich gewachsen. Immer wieder muß hervorgehoben werden, daß das Jahrbuch infolge der kritischen und von höherer Warte aus geschriebenen Darstellung einen ausgezeichneten Überblick über die Fortschritte auf den einzelnen Gebieten der organischen Chemie ermöglicht und deshalb weit mehr ist als eine bloße Literaturzusammenstellung.

Ludwig Vanino, Die Haupttatsachen der organischen Chemie. Sechste Auflage. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis geh. RM. 4.50.

Die Neuauflage des von Studierenden viel benutzten „Vanino" ist in mancher Hinsicht vermehrt und verbessert. Sie wird als Einführung und Repetitorium sicherlich wieder gute Dienste leisten.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 467 (1931).

A. F. Holleman, Einfache Versuche auf dem Gebiet der organischen Chemie. Vierte Auflage von Friedrich Richter. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 2.80.

Die „einfachen Versuche" Hollemans waren von Anfang an dazu bestimmt, künftigen Chemielehrern die Möglichkeit zu geben, sich mühelos in ohne viel Material auszuführenden Versuchen in die organische Chemie einzuarbeiten. Die Versuche sind so angelegt, daß möglichst viele der im Unterricht später vorkommenden Stoffe in die Hand der betreffenden Studierenden kommen, die dadurch eine gewisse Vertrautheit mit dem Gesamtgebiet der organischen Chemie erwerben sollen.

L. Ekkert, Erkennung organischer Verbindungen, im besonderen von Arzneimitteln. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis geb. RM. 17.60.

Der Verfasser dieses neuen Bandes des Sammelwerkes „Die chemische Analyse" ist bereits durch zahlreiche von ihm aufgefundene neue Reaktionen von Arzneimitteln vielfach bekannt geworden. Die hier von ihm gegebene Zusammenstellung der Verfahren zum Nachweis von Arzneimitteln und einigen anderen organischen Stoffen ist ersichtlich fast durchweg auf eigenen Versuchen und auf genauer Kenntnis der besprochenen Reaktionen aufgebaut. Sie ist deshalb als ein besonders zuverlässiger Führer durch das behandelte Gebiet zu empfehlen.

Konrad Bernhauer, Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 33.80.

Die erheblichen Fortschritte, die die Kenntnis vom Aufbau der Zuckerarten im letzten Jahrzehnt noch gemacht hat, machten das Erscheinen einer modernen orientierenden Darstellung in deutscher Sprache durchaus wünschenswert. Der Verfasser hat auf rund 350 Seiten einen Überblick über das so sehr erweiterte Gebiet der Zuckerchemie gegeben, der den Leser in den Stand setzt, sich rasch über die augenblickliche Lage auf den einzelnen Forschungsgebieten zu unterrichten und überdies auch die in Betracht kommenden Literaturangaben zu finden.

K. Freudenberg, Stereochemie. 9. Lieferung. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis geh. RM. 10.80.

Das an dieser Stelle mehrfach besprochene Sammelwerk über Stereochemie ist nunmehr bis auf das Registerheft zum Abschluß gelangt. Die vorliegende Lieferung enthält den Schluß des von Paul Pfeiffer behandelten Kapitels über Komplexverbindungen.

R. Cornubert, Le Camphre et ses dérivés. Verlag von Masson et Cie., Paris 1933. Preis Francs 80.—.

Der Verfasser gibt in dem vorliegenden, auf Veranlassung von A. Haller verfaßten Werk eine historische Übersicht über die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Campher und seinen Derivaten und behandelt dann die Chemie aller in Betracht kommenden Verbindungen

mit großer Sorgfalt und Ausführlichkeit. Im Anhang findet sich eine anscheinend ziemlich lückenlose Literaturzusammenstellung, die nach Jahren und Zeitschriften geordnet ist.

R. Wizinger, Organische Farbstoffe. Verlag von Ferd. Dümmler, Berlin und Bonn 1933. Preis geb. RM. 11.80.

Die Theorie der Farbstoffe konnte durch Heranziehung der allgemeinen Ergebnisse der koordinationschemischen Forschung in den letzten Jahren wesentlich vertieft werden. Die einschlägigen Untersuchungen entstammen namentlich dem Pfeifferschen Institut der Bonner Universität. Aus ihm ist auch die vorliegende Schrift hervorgegangen. Sie bietet zunächst eine klare Einführung in die neuen Anschauungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution und begründet dann die sich daraus ergebende Systematik. Im Anschluß an diese allgemeineren Betrachtungen werden dann zahlreiche Farbstoffe tabellenmäßig in der der neuen Systematik entsprechenden Anordnung behandelt.

F. F. Nord, Zum Mechanismus der Enzymwirkung unter besonderer Berücksichtigung der Kryolyse. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1933. Preis broschiert RM. 4.30.

Bei der Suche nach Wegen zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge in der Pflanzenzelle ist auch versucht worden, die Veränderungen der Oberflächenspannung und sonstiger Eigenschaften durch eine Kältebehandlung der Zellen zu messen und theoretisch auszuwerten. In der vorliegenden, in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Verträge" erschienenen Schrift wird über die auf diese Weise bisher erhaltenen Ergebnisse berichtet.

Hans Molisch, Pflanzenchemie und Pflanzenverwandtschaft. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1933. Preis geb. RM. 6.—.

Wenn man in den letzten Jahren dem vollständig wohl stets unerreichbaren Ziel einer natürlichen Systematik aller Pflanzen erheblich näher gekommen ist, so war das nur möglich durch Heranziehung vieler früher nicht beachteter Eigenschaften. Der Verfasser ist mit Recht der Ansicht, daß sich weitere Gesichtspunkte, über die von der Pflanzenanatomie und -physiologie gelieferten hinaus, auch noch dadurch gewinnen lassen, daß man die chemischen Eigenheiten der einzelnen Pflanzen berücksichtigt. Er gibt dementsprechend in der vorliegenden Schrift eine Zusammenstellung der verschiedenen charakteristischen Verbindungen, die in den einzelnen Pflanzen vorkommen, und ergänzt sie durch Betrachtungen über die Verwandtschaftsreaktionen, insbesondere die Präzipitinmethode.

L. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Stickstoff. Sind im Laboratorium fortlaufend Stickstoffuntersuchungen nach Kjeldahl auszuführen, so läßt sich nach Vincent A. Toscani[1]) die Ausführung dadurch vereinfachen und abkürzen,

[1]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 5, 18 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2906 (1931).

daß zur Aufbewahrung und zum Abmessen des Aufschließungsmittels (425 *ccm* konz. H_2SO_4, 325 *ccm* 85%iger H_3PO_4, 250 *ccm* 3%iger $CuSO_4$-Lösung) sowie der Lauge zum Neutralisieren Gefäße verwendet werden, die eine automatische Einstellung ermöglichen.

Zur schnellen Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Gerste, Würze, Bier und Milch geben H. Lundin und John Ellburg[1]) eine Modifikation der Kjeldahl-Methode an, die es gestattet, die Bestimmung in 20—30 Minuten durchzuführen. Der Aufschluß erfolgt mit K_2SO_4, H_2O_2 und einer Mischung von 3 Raumteilen konz. H_2SO_4 mit 2 Raumteilen 85%iger H_3PO_4 bei Anwesenheit von Cu oder $Cu + HgSO_4$. Für den Aufschluß sind 8—12 Minuten hinreichend. J. Ellburg[2]) fand bei einem Vergleich der so erhaltenen Stickstoffwerte, daß sie bei gleicher Aufschlußzeit im allgemeinen höher liegen als die nach H. Kühl und P. G. Gottschalk[3]) erhaltenen, aber fast genau den nach A. C. Andersen und B. N. Jensen[4]) bestimmten entsprechen.

Vincente Colobraro[5]) empfiehlt die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in der von A. Ronchèse[6]) stammenden Modifikation, welche im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren zum Aufschluß der Substanz reine Schwefelsäure und als Katalysator Kaliumoxalat oder Quecksilber benutzt. Nach dem quantitativen Überführen der erkalteten schwefelsauren Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben und Auffüllen der Lösung unter Kühlen auf 100 *ccm* werden 25 oder 50 *ccm* dieser Lösung in einem 100 *ccm*-Meßkolben zunächst mit 50%iger, dann mit 0,1 n-Natronlauge neutralisiert (Phenolphthalein). Bei Verwendung von Quecksilber als Katalysator fügt man jetzt 0,5—1 *g* $Na_2S_2O_3$ hinzu und gegebenenfalls neutralisiert man noch einmal mit Säure. Man filtriert die auf 100 *ccm* ergänzte Lösung und versetzt 10, 20 oder 25 *ccm* dieser genau neutralisierten Lösung mit 20—40 *ccm* neutraler, im Verhältnis 1:1 verdünnter Formollösung des Handels. Die unter Bildung von Hexamethylentetramin aus Ammoniumsalz freiwerdende Säure wird mit 0,1 n-Natronlauge titriert.

Nach Arbeiten von C. F. Davis und M. Wise[7]) über die Quecksilberfällung bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl werden dann fehlerhafte Stickstoffwerte erhalten, wenn das Quecksilber nicht quantitativ zur Abscheidung gelangt. Die unvollkommene Fällung des Quecksilbers wird an der von der üblichen schwarzen Farbe des HgS-Niederschlags abweichenden braunen oder roten Färbung erkannt.

E. Baer.

---

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **46**, 133, 147 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 104 (1929). — [2]) Svenska Bryggare föreningens Manadsblad **46**, 333 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 260 (1932). — [3]) Ztschrft. f. d. ges. Getreidewesen **16**, 114 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 810 (1929). — [4]) Diese Ztschrft. **67**, 427 (1925/26). — [5]) Anales Farmacia Bioquimica **2**, 3 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1169 (1931). — [6]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 611 (1907). — [7]) Cereal Chemistry **8**, 349 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3365 (1931).

Nach Untersuchungen von R. M. Sandstedt[1]) ist bei der Verwendung von 0,1 *g* Selen als Katalysator für die Kjeldahlbestimmung an Stelle von 0,1 *g* Kupfer oder 0,7 *g* Quecksilberoxyd die Zersetzung etwa 15 Minuten früher beendet. Bei extrem langer Zersetzungsdauer scheint jedoch in Gegenwart von Selen die Gefahr von Stickstoffverlusten größer zu sein als bei anderen Katalysatoren.

H. Brückner.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Methylalkohol. G. Reif[2]) führt durch die chemische Analyse eines reinen Methylalkohols, nach dessen Genuß 10 Personen starben, den Nachweis für die hohe und spezifische Giftigkeit des Methylalkohols und bestätigt hierdurch erneut das Ergebnis zahlreicher pharmakologischer Untersuchungen. Gleichzeitig werden für die Praxis geeignete Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Methylalkohol angegeben. Für den Nachweis von Methylalkohol hat das Verfahren von B. Pfyl, G. Reif und A. Hanner[3]) mittels Guajacols weite Verbreitung gefunden. Die Untersuchung wird wie folgt ausgeführt: Von 10 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit destilliert man langsam 1 *ccm* in ein eisgekühltes Meßglas, verdünnt mit 4 *ccm* einer 20%igen Schwefelsäure und fügt unter Eiskühlung 1 *g* fein zerriebenes Kaliumpermanganat in 4—5 Portionen in ungefähr 15 Minuten hinzu. Nach dem Filtrieren bleibt die Lösung bis zur völligen Entfärbung bei Zimmertemperatur stehen. Dann werden 0,5 *ccm* einer gut gekühlten Lösung von 0,02 *g* Guajacol in 10 *ccm* konz. Schwefelsäure (höchstens 3 Tage alt) mit einer Pipette auf ein auf weißer Unterlage ruhendes Uhrglas gebracht und tropfenweise mit 0,1 *ccm* der gut gekühlten farblosen Oxydationslösung versetzt. Bei Anwesenheit von Methylalkohol nimmt die Guajacollösung eine ziemlich beständige hellrote bis rote Färbung an, entsprechend der vorhandenen Menge Methylalkohol.

Zur Bestimmung des Methylalkohols in Branntweinen, die mehr als 1% davon enthalten, kommt nach J. Kuhlmann und J. Großfeld[4]) in erster Linie das refraktometrische Verfahren von W. Lange und G. Reif[5]) in Betracht.

Bei Branntweinen mit geringerem Gehalt an Methylalkohol läßt sich dieser vorteilhaft auf colorimetrischem Weg mit fuchsinschwefliger Säure nach einem von G. Denigès[6]) beschriebenen Verfahren bestimmen.

Auch für eine rasche Orientierung über die in dem zu untersuchenden Branntwein vorhandene Methylalkoholmenge eignet sich nach G. Reif die Guajacolreaktion, wenn sie, wie im folgenden beschrieben, ausgeführt wird. Wäßrige alkoholische Vergleichslösungen mit gleichem Äthylalkoholgehalt wie der zu untersuchende Branntwein werden mit

[1]) Cereal Chemistry **9**, 156 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2980 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **51**, 262 (1926). — [3]) Pharm. Zentralhalle **63**, 193 (1922); vergl. diese Ztschrft. **70**, 70 (1927). — [4]) Deutsche Destillateur-Ztg. **25**, 159 (1926). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **41**, 216 (1921); vergl. diese Ztschrft. **72**, 219 (1927). — [6]) Schweizerisches Lebensmittelbuch 3. Aufl. (1917); vergl. diese Ztschrft. **71**, 254 (1927), **72**, 218 (1927).

steigenden Mengen Methylalkohol (von 0,25—3%) versetzt; von je 10 *ccm* dieser Lösungen wird wie oben 1 *ccm* überdestilliert. Die Destillationen wurden bei sämtlichen Proben mit der gleichen Flammenstärke bei gleicher Zeitdauer ausgeführt. Die Destillate wurden, wie oben beschrieben, mit $KMnO_4$ oxydiert; dann wurde die Farbreaktion auf Uhrgläsern ausgeführt. Die deutlichen Farbunterschiede waren bei 40%igen Äthylalkoholösungen zwischen 0,25 und 2% Methylalkohol besonders gut erkennbar, bei 30%igen alkoholischen Lösungen zwischen 0,25 und 3% Methylalkohol. Bei Branntweinen mit mehr als 3% Methylalkohol sind keine Farbunterschiede mehr zu beobachten, sie sind daher entsprechend zu verdünnen. E. Baer.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. W. Dehio.

Untersuchung von Mehl und Getreide. Mit der Bestimmung von Mais in Weizenmehl hat sich W. S. Smirnow[1]) befaßt. Er hat zu diesem Zweck die Biuretreaktion herangezogen. Die Prüfung wird in folgender Weise vorgenommen: 15 *g* Mehl werden in einem Kolben mit 95—97%igem Alkohol übergossen; die Mischung wird 1 Stunde lang in einem Wasserbad auf 75° erwärmt. 10 *ccm* des völlig klar filtrierten Alkoholextraktes werden in einem Reagensrohr mit 2 *ccm* n-Natronlauge und 3—5 Tropfen einer 5%igen Kupfervitriollösung versetzt. Die Mischung hält man in einem Wasserbad 15 Minuten auf 75°. Maismehl zeigt hierbei eine intensive rotviolette Färbung, die 2—3 Tage beständig ist. Weizenmehl dagegen liefert eine gelbgrüne Färbung, die durch Anwesenheit von nur 5% Maismehl in die charakteristische Maisfärbung übergeht. Das Verfahren kann auch quantitativ ausgewertet werden, indem man den Farbton des zu untersuchenden Mehles gegen eine aus Weizen- und Maismehl selbst hergestellte Farbskala vergleicht, die von Zeit zu Zeit neu hergestellt werden muß. Man kann auch mit einer selbst hergestellten Aquarellfarbenskala vergleichen. Die Alkoholkonzentration ist genau einzuhalten, da andernfalls auch Weizenmehl Färbungen gibt. Roggen- und Gerstenmehl stören den Nachweis nicht.

Anschließend an diese Arbeit befaßt sich auch B. Czyzewsky[2]) mit der Biuretreaktion von Mais. Er weist darauf hin, daß die Biuretreaktion bei drei verschiedenen Maissorten auffallend unterschiedlich ausfiel. Seine Untersuchungen zeigen, daß es zweckmäßig ist, bei der Mehlextraktion ein Maismehl-Alkoholverhältnis von 1:15 einzuhalten, da die Reaktion mit zunehmendem Maisgehalt an Deutlichkeit verliert. Bei negativem Ausfall der Reaktion empfiehlt sich in jedem Fall Verdünnung des Extraktes. Die Biuretreaktion ist offenbar bedingt

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-Mühlenwesen **19**, 141 (1932). — [2]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-Mühlenwesen **19**, 142 (1932).

durch den hohen Gehalt an alkohollöslichem Eiweiß (Zein) im Mais. Eine Vorbehandlung des Mehles mit Aceton oder Chloroform ist für den Ausfall der Biuretreaktion günstig.

Eine genaue und schnelle Methode zur Bestimmung des Aschegehaltes in Mehlen und Kohlen beschreiben R. Guillemet und C. Schell[1]). Die Methode gestattet, den Aschegehalt in 20 bis 30 Minuten mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Verwendet wird hierzu ein besonderer Mikroofen, der in Abb. 28 wiedergegeben ist.

Der Apparat besteht aus einer 20 *mm* weiten Quarzröhre, die bei A und B gebogen und bei C etwas ausgezogen ist. N ist ein Platinschiffchen von 37 *mm* Länge, 13 *mm* Breite und 10 *mm* Höhe, das mit Hilfe einer langen Pinzette durch die Öffnung O eingeschoben werden kann. Die schematisch abgebildete Röhre ist von einem 3,50 *m* langen und 1 *mm* dicken Chromnickeldraht derart umwickelt, daß die Windungen in der Nähe von A eng gewickelt sind, während die Windungen nach den beiden Enden zu auseinanderrücken. Bei O sind wiederum 2—3 engere Wickelungen, um Rußansatz zu verhindern. Aufgeschweißte Quarzspitzen halten den Draht in der ursprünglichen Lage. Der umwickelte Ofen wird von einer Asbestschnur umgeben; man bringt ihn in einen Blechkasten, den man noch mit Asbestwolle ausstopft. Die beiden Zuleitungsdrähte sind isoliert zu halten. Den Heizstrom liefert ein Transformator, der die Entnahme von 10, 20, 30 und 40 Volt bei 10 Ampère gestattet (Netzspannung 120 Volt). Bei 20 Volt wurde eine Anfangstemperatur von 600—700° erreicht, die beim Umschalten auf 30 Volt auf 1000° stieg. Zweckmäßig ist es, die Maximaltemperaturen ein für allemal mit Hilfe eines Meßinstrumentes festzulegen. Die Aschebestimmung gestaltet sich wie folgt: das Schiffchen N, das bei der Wägung einen passenden Platindeckel trägt, besitzt mit Deckel ein Gewicht von etwa 7 *g*. Schiffchen und Deckel werden zunächst in 50%iger Salpetersäure gereinigt. Dann wägt man auf einer Mikrowaage 1—2 *g* der ursprünglichen Substanz ab, schiebt das Schiffchen ohne Deckel mit einer Pinzette in den auf etwa 600° vorgewärmten Ofen, durch den man einen mäßigen Sauerstoffstrom leitet (zwei bis drei Blasen in der Sekunde). Die Substanz brennt innerhalb 40—50 Sekunden unter hellem Aufleuchten ab. Nunmehr schaltet man auf 30 Volt, wobei der hintere Teil des Ofens innerhalb 3—4 Minuten Rotglut erreicht. Man steigert jetzt die Sauerstoffzufuhr auf 4—5 Blasen je Sekunde, heizt noch 3 Minuten weiter und schaltet danach aus. Die Asche ist jetzt geschmolzen und frei von Kohlenstoff. Bei 1—2 *g* Einwage dauert die Verbrennung höchstens 7—8 Minuten. Das Schiffchen wird dann herausgenommen und zur raschen Abkühlung auf einen Kupferblock (Durchmesser etwa 7 *cm*, Höhe 20 *mm*) gestellt. Schiffchen samt Kupfer-

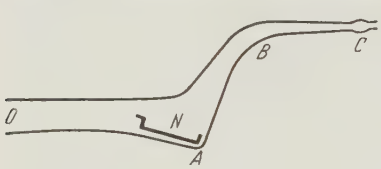


Abb. 28.

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-Mühlenwesen **19**, 158 (1932).

block läßt man im Exsiccator erkalten. Nach 3—4 Minuten wird gewogen. Das gesamte Verfahren von der Einwage bis zur Rückwage dauert etwa 30 Minuten. Der relative Wägungsfehler liegt unter 1%. Bei Kohle geht die Veraschung so schnell vonstatten, daß 600—700 *mg* Einwage genügen.

R. K. Larmour und S. F. Brockington[1]) haben die Backfähigkeit von Mischmehlen und deren Komponenten verglichen, und zwar wurden Vergleiche zwischen dem Gebäckvolumen von Mischmustern und Durchschnittsgebäckvolumen der Komponenten angestellt. In der überwiegenden Zahl der Fälle wurde Übereinstimmung angetroffen, woraus geschlossen wird, daß man aus den Werten der zusammengesetzten Muster Anhaltspunkte für die Beurteilung der Komponenten gewinnen kann und umgekehrt. Geprüft wurden 1. reiner Marquis derselben Provenienz und Ernte nach Proteingehalten geordnet, 2. reiner Marquis, Reward und Garnet nach Proteingehalten geordnet, jedoch ohne Rücksicht auf die Herkunft, 3. dieselben Sorten nach Herkunft geordnet, jedoch ohne Rücksicht auf den Proteingehalt.

Eine neue Apparatur für die Bestimmung des müllerischen Wertes eines Weizens wird im „Mühlenlaboratorium"[2]) beschrieben: Unter dem müllerischen Wert eines Weizens versteht man die aus der in Frage kommenden Weizenmenge zu ermahlende Menge guten Mehles. Bisher wurde zur Bestimmung des müllerischen Wertes das *hl*-Gewicht herangezogen, das als unzulänglich zu bezeichnen ist. Es wird nun ein neues Verfahren beschrieben, das das *hl*-Gewicht ergänzen soll. Zur Ausführung des Versuchs bedarf man zweier Quellflüssigkeiten und eines besonderen Apparates, in dem die halbierten und gequollenen Körner in Seidengazebeuteln unter Bewegung durch Flügel in fließendem Wasser ausgewaschen werden.

Im folgenden wird die Arbeitsweise beschrieben: 1. Die Körner werden zunächst halbiert und in einem Erlenmeyerkolben mit der der Apparatur beigegebenen milchsäurehaltigen ersten Quellflüssigkeit 48 Stunden im Wärmeschrank bei 40—50° behandelt. 2. Die so behandelten Körner werden dann in dem Apparat 10 Minuten lang ausgewaschen. 3. In der zweiten Quellflüssigkeit läßt man die Körner bei 40—50° abermals 6—8 Stunden weichen. 4. Nunmehr wird nochmals 20 Minuten ausgewaschen, wobei nur die Schalensubstanz zurückbleibt. 5. Anschließend erfolgt nunmehr die Trocknung (15 Stunden bei 105° oder 1 Stunde bei 130°). 6. Hierauf wird die Schalentrockenmasse gewogen. 7. Berechnung: Angenommen seien 12% Feuchtigkeit in der zu prüfenden Probe und 5,83 *g* angewendete Getreidemenge. Die Trockenmasse der angewendeten Menge beträgt dann 5,12 *g*. Beträgt die nach 6. gewogene Schalentrockensubstanz 0,67 *g*, so waren, in Prozent ausgedrückt, 13% Schalentrockenmasse, bezw. 87% Mehlkörper vorhanden. Zwischen dem so ermittelten Mehlkörper und der Mehlausbeute besteht ein Zusammenhang, und zwar ist die Mehlausbeute um so höher oder

[1]) Canadian Journ. Res. **5**, 491 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 936 (1932). — [2]) Mühlenlaboratorium Nr. 11, 63 (1932).

geringer, je größer, bezw. kleiner der Mehlkörper ist. Der Wert für den Schalenanteil ist nicht identisch mit dem Kleiegehalt, den der Müller erhält. Kleiemenge und Schalenanteil stehen vielmehr etwa im Verhältnis 1,4:1. Auch Mehlkörper und müllerische Mehlausbeute sind nicht gleichzusetzen, letztere ist vielmehr kleiner als der Wert für den Mehlkörper. R. Strohecker.

Untersuchung der Fette. Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Erdnußöl in Sesamöl hat sich G. Benz[1]) befaßt. Zum qualitativen Nachweis eignet sich das von Fr. Franz und L. Adler[2]) angegebene, von H. Lüers[3]) abgeänderte Verfahren, sofern man die Ausscheidungstemperatur nicht, wie ursprünglich angegeben, auf 16°, sondern nur auf 18° herabsetzt. Bei 18° bleibt reines Sesamöl noch völlig klar, während Erdnußölmischungen schon bei 5% Erdnußölgehalt deutliche Niederschläge liefern. Bei 16° treten auch schon Ausscheidungen bei Sesamöl auf. Empfehlenswert ist stets ein Vergleichsversuch mit reinem Sesamöl. Für die quantitative Bestimmung von Erdnußöl in Sesamöl kommen zwei Verfahren in Frage: das Verfahren von P. Bohrisch[4]), das sich zwar für reines Erdnußöl eignet, nicht aber angewendet werden kann, wenn Mischungen mit anderen Ölen vorliegen, und das Verfahren von A. Rénard[5]) in der u. a. von M. Tortelli und R. Ruggeri[6]) abgeänderten Form. Auch bei dem zuletzt erwähnten Verfahren werden befriedigende Ergebnisse nur erzielt, wenn die Ausscheidungstemperatur der Fettsäuren nicht unter 16° sinkt, da bei niedrigen Temperaturen auch Fettsäureausscheidungen, in der Hauptsache aus Palmitinsäure bestehend, auftreten. Aus diesem Grund ist es notwendig, daß die als Arachinsäure angesprochenen Fettsäuren optisch und auf ihren Schmelzpunkt geprüft werden. Unter dem Mikroskop unterscheiden sich die Krystalle der Arachinsäure deutlich von denen der Palmitin- und Stearinsäure. Die hier in Betracht kommenden Fettsäuren zeigen folgende Schmelzpunkte: Palmitinsäure 62,6°, Stearinsäure 70°, Arachinsäure 74,5°, Lignocerinsäure 81°.

W. Otte, E. Kröger und W. Lühr[7]) haben die amtliche Methode zum Nachweis von Alkali in Schweineschmalz einer Nachprüfung unterzogen. Sie stellten fest, daß bei einer mit Sodalösung gewaschenen Schweineschmalzprobe der Phenolphthaleinindikator, der für p_H-Messungen innerhalb des Intervalls $p_H = 8{,}2-10.0$ in Frage kommt, versagte. Prüfungen mit anderen Indikatoren, deren Meßbereich zwischen $p_H = 4{,}5$ und 9,0 liegt, lieferten befriedigende Ergebnisse. Besonders p-Nitrophenol ist hierzu geeignet. Die Verfasser gehen zum Nachweis von Alkali in Schweineschmalz in folgender Weise vor: Zunächst werden die Reagensröhren auf Alkaliabgabe geprüft. Die gut gereinigten Röhren werden mit ausgekochtem Wasser bis an den Rand gefüllt, 30 Minuten

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 486 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 28 (1920). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **24**, 684 (1912). — [4]) Pharm. Zentralhalle **51**, 396 (1910). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **12**, 231 (1873). — [6]) Chem. Ztg. **22**, 600 (1898). — [7]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 118 (1932).

im siedenden Wasserbad erhitzt und dann ausgegossen. Hierauf gibt man in jedes Rohr 2 *ccm* Wasser und 1—2 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung und erhitzt jetzt 10 Minuten im siedenden Wasserbad. Reagensröhren, die hierbei farblos bleiben, sind für den Nachweis geeignet. Zunächst führen die Verfasser in allen Fällen die amtliche Vorschrift durch (10 *g* geschmolzenes Fett + 1 *ccm* Wasser + 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, gut durchschütteln). Bei negativem Ausfall, also dann, wenn die sich abscheidende wäßrige Schicht nicht gefärbt ist, geben sie in das betreffende Reagensrohr 1 Tropfen p-Nitrophenol (0,1%ige wäßrige Lösung), schütteln um und setzen einige Minuten ins Wasserbad. Die mit Alkali behandelten Schmalze zeigen dann einen deutlichen citronengelben Farbton. Bei einwandfreien Schmalzen bleibt die wäßrige Schicht farblos. Im übrigen stellten die Verfasser fest, daß selbstgewonnene Schweineschmalze p_H-Werte unter 6,0 aufwiesen.

H. Schmalfuß und H. Werner[1]) berichten über Nachweis und Bestimmung gewisser Sonderöle, d. h. gewisser Öle, die teilweise oxydiert und polymerisiert sind. Derartige Öle sollen in der Margarineindustrie Verwendung finden. Das untersuchte Sonderöl hatte folgende Konstanten:

Refraktion $n_D^{40°}$	1,467
Verseifungszahl	205
Reichert-Meißl-Zahl	7,5
Polenske-Zahl	8,7
Jodzahl (nach Hanuš)	51
Hydroxylzahl (nach Elsbach)	24,0
Acetylzahl (nach Elsbach)	23,0
Säurezahl	3,0

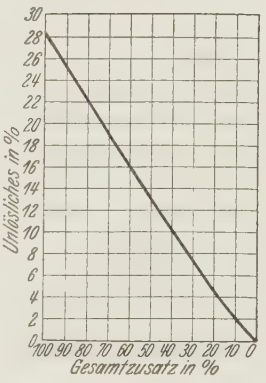


Abb. 29.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Sonderöles in Fettgemischen haben die Verfasser den Gehalt an Petrolätherunlöslichem herangezogen. Zum Nachweis wird 1 *g* Fettgemisch, das nicht weniger als 1% Sonderöl enthält, mit 15 *ccm* Petroläther (Siedepunkt 30—50°) in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel kräftig geschüttelt. Bei Anwesenheit von Sonderöl ist die Flüssigkeit weißlich getrübt. Zur Bestimmung wägt man in einen 300 *ccm*-Jodzahlkolben 2—30 *g* Fett ein und schüttelt mit 200—250 *ccm* Petroläther. Wenn sich kein Fett mehr löst, läßt man ruhig über Nacht stehen. Dann gießt man den Petroläther von dem fest an der Wandung haftenden Rückstand ab, wäscht 4mal mit Petroläther kurz nach und leitet dann in den umgekehrt aufgehängten Kolben bis zur Gewichtskonstanz bei Zimmerwärme Stickstoff ein. Da sich das in Petroläther Unlösliche in dem Petroläther-Fettgemisch etwas löst, ist das Unlösliche allein noch kein Maß für die Menge des Sonderöls. Diese kann mit Hilfe obenstehender Eichkurve (Abb. 29) ermittelt werden.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 362 (1932).

Eine schnell auszuführende Prüfung auf Cocos- und Butterfett beschreibt R. Strohecker[1]). Gibt man zu 5 *g* klar filtriertem Fett 20 *ccm* alkoholische 0,5 n-Kalilauge, so tritt nach kurzer Zeit bei Anwesenheit von Cocosfett ein fruchtartiger angenehmer Estergeruch, bei Butterfett ein solcher nach Äthylbuttersäureester auf. Versuche zeigten, daß noch 5% Cocos-, bezw. Butterfett mit Hilfe dieses Geruches in Schmalz-, bezw. Margarinefett erkannt werden können. Zweckmäßig führt man die Geruchsprüfung in folgender Weise aus: Man läßt 5 *g* Fett mit 20 *ccm* alkoholischer Kalilauge $^1/_1$ Stunde stehen, gibt etwas Wasser zu, erhitzt dann bis zur Verflüchtigung des Alkohols auf dem Wasserbad und gibt den Rückstand in ein mit Korkstopfen verschlossenes Erlenmeyerkölbchen. Dann prüft man den Geruch der noch warmen Flüssigkeit. Die beobachtete Erscheinung beruht offenbar auf einer Umesterung der Glycerinester (Alkoholyse).

Mit den Halbmikrokennzahlen für Butterfett und Cocosfett hat sich J. Großfeld[2]) befaßt. Für die „Halbmikrobuttersäurezahl" wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: In einem 50 *ccm*-Stehkölbchen werden 500—550 *mg* Fett mit 5 *ccm* alkoholischer Kalilauge [40 *ccm* Kalilauge (D 1,5) werden mit 90%igem Alkohol auf 1 *l* aufgefüllt] und etwas Bimssteingrieß versetzt. Nach Aufsetzen eines Steigrohres erhitzt man auf einer Heizplatte zum Sieden. Nach dem Lösen des Fettes erhitzt man noch 5 Minuten weiter. Nunmehr fügt man 1 *ccm* Glycerin (D 1,23) zu und erhitzt ohne Steigrohr bis zur Verflüchtigung des Alkohols, was an dem Auftreten des stärkeren Schäumens erkannt wird. Die letzten Alkoholreste entfernt man durch einstündiges Erhitzen im Dampftrockenschrank. Sofort danach setzt man 15 *ccm* gesättigte Kaliumsulfatlösung (D 1,08) und nach dem Erkalten auf 20° nacheinander unter Umschütteln 0,5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 + 3), 1 *ccm* Cocosseifenlösung und etwa 0,1 *g* gereinigte Kieselgur zu. Man filtriert nunmehr in ein von

Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor
500	1,40	510	1,37	520	1,35	530	1,32	540	1,30
501	1,40	511	1,37	521	1,35	531	1,32	541	1,30
502	1,39	512	1,37	522	1,34	532	1,32	542	1,29
503	1,39	513	1,37	523	1,34	533	1,32	543	1,29
504	1,39	514	1,36	524	1,34	534	1,31	544	1,29
505	1,39	515	1,36	525	1,34	535	1,31	545	1,29
506	1,38	516	1,36	526	1,33	536	1,31	546	1,28
507	1,38	517	1,36	527	1,33	537	1,31	547	1,28
508	1,38	518	1,35	528	1,33	538	1,30	548	1,28
509	1,38	519	1,35	529	1,33	539	1,30	549	1,28

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 392 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 433 (1932).

A. Beckel[1]) angegebenes Röhrchen, bis die Marke 12,5 *ccm* erreicht ist. Dann gießt man die Flüssigkeit in ein 100 *ccm*-Kölbchen, spült den 12,5 *ccm*-Kolben mit 5 *ccm* Wasser nach, destilliert 11 *ccm* in die Vorlage und titriert das Destillat nach Zusatz von Phenolphthalein mittels 0,01 n-Lauge. Vom Titrationswert ist der Verbrauch eines in gleicher Weise mit Kakaofett angestellten Kontrollversuches abzuziehen. Die Differenz ist mit dem aus der Tabelle S. 288 zu entnehmenden, zu der betreffenden Einwage gehörigen Faktor zu multiplizieren.

Als Halbmikrokennzahl für Cocosfett schlägt Großfeld die sogenannte „Gesamtzahl", d. h. die Gesamtmenge der mit Magnesiumsulfat nicht fällbaren Fettsäuren, ausgedrückt in *ccm* 0,01 n-Lauge für 0,5 *g* Fett, vor. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 500—550 *mg* Fett werden zunächst in derselben Weise behandelt wie bei der Halbmikrobuttersäurezahl, bis durch das Schäumen der mit Glycerin versetzten Flüssigkeit festgestellt wird, daß der Alkohol in der Hauptsache verdampft ist. Nebenher wird ein blinder Versuch in der gleichen Weise, nur ohne Fett angesetzt.

Versuch und blinder Versuch werden im Dampftrockenschrank von den letzten Alkoholresten befreit. Die noch warmen Seifenrückstände werden in 50 *ccm* Wasser gelöst, wobei man dem blinden Versuch 0,2—0,3 *g* Kieselgur zusetzt. Alsdann gibt man zu beiden Lösungen aus einer Pipette 25 *ccm* Magnesiumsulfatlösung (15 *g* i. *l*) und läßt bis zum nächsten Tag stehen. Hierauf wird in einen 100 *ccm*-Meßcylinder filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden in einem 100 *ccm*-Kölbchen mit 0,1 *g* Bimssteingrieß und 1 *ccm* verdünnter Phosphorsäure (D 1,154) versetzt. Man destilliert dann 40 *ccm* ab, spült den Kühler mit 10 *ccm* einer Lösung von 0,1 *g* Phenolphthalein in 500 *ccm* 90%igem Alkohol nach und titriert mittels 0,01 n-Natronlauge. Der erhaltene Verbrauch, vermindert um das Ergebnis des blinden Versuches, wird mit dem aus nachstehender Tabelle zu entnehmenden Faktor multipliziert.

Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor	Einwage *mg*	Faktor
500	1,520	510	1,490	520	1,462	530	1,434	540	1,407
501	1,517	511	1,487	521	1,459	531	1,431	541	1,405
502	1,514	512	1,484	522	1,456	532	1,429	542	1,402
503	1,511	513	1,482	523	1,454	533	1,426	543	1,400
504	1,508	514	1,479	524	1,451	534	1,423	544	1,397
505	1,505	515	1,476	525	1,448	535	1,421	545	1,395
506	1,502	516	1,473	526	1,445	536	1,418	546	1,392
507	1,499	517	1,470	527	1,442	537	1,415	547	1,390
508	1,496	518	1,468	528	1,440	538	1,412	548	1,387
509	1,493	519	1,464	529	1,437	539	1,409	549	1,385

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 435 (1932).

Die so gefundene Gesamtzahl, vermindert um die Halbmikrobuttersäurezahl, bildet einen charakteristischen Kennwert für Cocosfett. Diese neue Zahl wird als „Restzahl" bezeichnet. Während die Gesamtzahl für Butterfett 39,7, für Cocosfett 38,0 beträgt, ergaben sich für die Restzahl in entsprechender Weise Werte von 19,3, bezw. 37,1. Für Schweinefett betrug die Restzahl 0,2, für Kakaofett 0,0. Bei Butterfett schwankten die Restzahlen zwischen 15,1 und 22,0 (22 Proben), bei Cocosfett zwischen 36,2 und 38,2 (7 Proben). Für die Berechnung des Gehaltes einer Fettmischung an Butterfett (x) und Cocosfett (y) wurden folgende Gleichungen abgeleitet:

$$x = 5{,}12\ B - 0{,}12\ R$$
$$y = 2{,}77\ R - 2{,}63\ B,$$

in denen B die Buttersäurezahl, R die Restzahl bedeutet.

Es gelang dem Verfasser mit Hilfe dieser Berechnung Zusätze von Butterfett oder Cocosfett zu Kakao- oder Schweinefett noch in Höhe von 1—2% nachzuweisen. Großfeld setzt dann noch die Restzahl in Beziehung zu der früher schon mitgeteilten Laurinsäurezahl[1]). Zur Berechnung der Laurinsäurezahl wird folgende Gleichung abgeleitet:

$$L = 3{,}3\ (V - 0{,}7\ B - 0{,}6\ R - V_K),$$

in der L = Laurinsäurezahl, V = Verseifungszahl, B = Buttersäurezahl, R = Restzahl, $V_K = 197$ ist. Für die Beurteilung eines Fettes auf seinen Cocosfettgehalt hin sieht Großfeld das Produkt

$$\text{Restzahl} \times \text{Laurinsäurezahl}$$

als besonders charakteristisch an. Es beträgt bei Cocosfett 4862, bei Butterfett nur 209.

Mit dem analytischen Nachweis der „Seifigkeit" der Margarine hat sich H. Thaler[2]) befaßt. Er unterscheidet beim Verderben der Fette zwei Reaktionsfolgen, die er unter dem Begriff des Ranzigwerdens zusammenfaßt. Die erste Art des Ranzigwerdens ist das Verderben, das auf rein chemischen Ursachen beruht. Es bilden sich bei diesem Vorgang Aldehyde, u. a. Epihydrinaldehyd, der mit Hilfe der Reaktion von H. Kreis[3]) nachweisbar ist. Diese Art der Ranzigkeit wird als Aldehydranzigkeit bezeichnet. Die zweite Art des Ranzigwerdens beruht auf biochemischen Ursachen. Hierbei bilden sich vorwiegend Ketone mit charakteristischem widerlichen Geruch. Man nennt diese Art der Ranzigkeit daher auch Keton- oder Parfumranzigkeit oder auch, nach Ansicht des Verfassers weniger glücklich, „Seifigkeit". Da besonders Fettsäuren wie Caprinsäure, Caprylsäure, Laurinsäure und Myristinsäure den Mikroorganismen zum Opfer fallen, findet sich die Seifigkeit in erster Linie bei Cocosfett, Palmkernfett und damit auch bei Margarine. In Gemeinschaft mit K. Täufel hat nun Thaler eine Reaktion zum Nachweis der Seifigkeit ausgearbeitet. Mit Hilfe von Wasserdampfdestillation werden zunächst die die eigentliche Reaktion bedingenden Ketone abgetrieben, wobei darauf zu achten ist, daß Gummi- und Kork-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 529 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 304 (1930). — [2]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau Nr. 10, 77 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 78 (1928).

verbindungen vermieden werden. Man destilliert von 10 *g* Fett, dem man 120—150 *ccm* Wasser zugesetzt hat, etwa 25—30 *ccm* ab, fügt dann 0,4 *ccm* reinsten Salicylaldehyd zu und schüttelt kräftig. Nach dem Absitzen dekantiert man die überstehende Flüssigkeit bis auf 4 *ccm* und schüttelt den Rest des Destillates nochmals kräftig mit dem Aldehyd. Zu der erhaltenen Emulsion gibt man sofort 2 *ccm* konz. Schwefelsäure (nicht an der Wandung entlang laufen lassen!) und mischt gut. Bei Anwesenheit auch nur von Spuren von Ketonen zeigt die abgeschiedene Aldehydschicht eine deutlich rosa bis tiefrote Färbung. Vor Ausführung der Fettdestillation destilliert man in dem gleichen Kolben 180 *ccm* destilliertes Wasser. 25—30 *ccm* des hierbei erhaltenen Destillates werden in der oben beschriebenen Weise gleichfalls mit Salicylaldehyd geprüft. Die bei diesem blinden Versuch auftretende Färbung darf höchstens schwach rosa sein, meist zeigt der Leerversuch eine gelbe Färbung. Bei sehr schwacher Reaktion ist es zweckmäßig, Haupt- und Leerversuch noch 25 Minuten in ein siedendes Wasserbad zu stellen. Versuche zeigten, daß noch 0,02 *mg* Methyl-Nonyl-Keton auf diesem Weg nachweisbar waren. Wegen der großen Empfindlichkeit der Reaktion darf nur mit ganz reinen Reagenzien gearbeitet werden. Auch ist die Apparatur stets im Leerversuch auf Sauberkeit zu prüfen. K. Richter und H. Damm[1]) haben sich auch mit der Ketonranzigkeit (Parfumranzigkeit) und der Zersetzungserscheinung, die sich in einem seifigen Geschmack äußert, befaßt. Mit Hilfe der obigen Salicylaldehydreaktion von Täufel und Thaler gelang es ihnen nachzuweisen, daß es sich beim Auftreten des seifigen Geschmacks nicht um die Bildung von Ketonen handelt. Der seifige Geschmack ist vielmehr sehr wahrscheinlich auf die Bildung freier Caprin- und Caprylsäure zurückzuführen. Bei Versuchen, die sich der Einwirkung von Penicillium spec. auf Cocosfettemulsionen bedienten, kam es zur Ausbildung der Parfumranzigkeit. In diesem Fall fiel die Reaktion von Täufel und Thaler auch stark positiv aus, während bei Verwendung der den seifigen Geschmack hervorrufenden Organismen negative Reaktionen erhalten wurden. Die Verfasser empfehlen daher die Salicylaldehydreaktion zum Nachweis der Parfumranzigkeit. Die Reaktion kann jedoch nicht als Ersatz der bakteriologischen Kontrolle der Margarine angesehen werden.

Den Nachweis der Margarine in Butter mit Hilfe der Sesamölreaktion hat E. Ruppol[2]) dadurch verschärft, daß er zunächst verseift, die Seife mit Äther ausschüttelt und den Ätherrückstand mit Hilfe der Furfurolreaktion auf Sesamöl prüft. In dieser Weise konnten noch 2% Margarine in der Butter nachgewiesen werden.

H. A. A. Aitken[3]) hat eine Methode zur Bestimmung kleiner Jodmengen in Butterfett ausgearbeitet. Man verseift zunächst in einer Nickelschale 25 *g* Butterfett mit 20 *ccm* 50%iger Kalilauge und 80 *ccm* Alkohol; dann wird zur Trockne eingedampft und anschließend

[1]) Deutsche Margarineztschrft. **21**, Nr. 12 (1932). — [2]) Journ. Pharm. Belg. **14**, 457 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1545 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3268 (1932).

unterhalb Rotgluttemperatur verascht. Der Ascherückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die Auszüge werden eingedampft und dann mit Alkohol extrahiert. Dieses Verfahren wird mehrfach wiederholt. In dem zuletzt erhaltenen Salzrückstand, den man mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert hat, wird das Jodid durch Bromwasser oxydiert. Der Bromüberschuß wird durch Eindampfen vertrieben. Nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärkelösung wird das nunmehr in Freiheit gesetzte Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert. Auf diesem Weg sind noch 0,4 γ Jod mit 2—5% Abweichung bestimmbar. In der Butter wurde das Jod zu 97% wiedergefunden. Der Jodgehalt der Neuseelander Butter betrug 18—74 γ im kg.

Mit der Schnellbestimmung der Acetylzahl von Fetten haben sich R. Delaby und Yvonne Breugnot[1]) befaßt. Zweckmäßig kocht man zur Bestimmung der Acetylzahl von Ölen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Die Anwesenheit von Acetylchlorid ist nicht notwendig. Auf 1—3 *g* Fett verwendet man 10 *ccm* Reagens (1 Teil Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 135—140° und 2 Teile über Phosphorpentoxyd getrocknetes Pyridin vom Siedepunkt 115—116°). Bei Ricinusöl genügt 1stündiges Kochen.

S. F. Juschkewitsch und N. M. Ssokolow[2]) haben zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten bromometrische Methoden herangezogen. Sie fanden, daß die nach H. P. Kaufmann[3]) bestimmten Jodzahlen gut mit den Werten der Methoden A. v. Hübl, bezw. J. Hanuš übereinstimmen. Die Titration kann mit Kaliumjodid und Thiosulfat oder auch direkt mit arseniger Säure vorgenommen werden, die letzte Methode erfordert jedoch viel Übung. Die mit Methanol (Kahlbaum) hergestellte Bromlösung ist sehr haltbar. Verwendet man Methylalkohol, der über Kalk destilliert wurde, so kann die Bromlösung erst nach 2—3 Wochen benutzt werden. Methylalkohol ist für diese Zwecke besser geeignet als Eisessig. Die Einwirkungszeiten der Bromlösung beeinflussen die Jodzahlen nicht, dagegen führt ein Überschuß an Bromlösung zu etwas höheren Jodzahlen.

Mit der Jod- und der Rhodanzahl irischer Butter hat sich P. Arup[4]) befaßt. Er hat zunächst die Jodzahlen der Butter im Laufe von etwa 1½ Jahren verfolgt. Die ermittelten Jodzahlen stellen Durchschnittswerte dar, die von etwa 400 Einzelgemelken ausgehen. Im Mai 1931 wurde so eine Jodzahl (nach J. J. A. Wijs) von 38,7 erhalten, im Oktober erreichten die Zahlen ihren Höhepunkt mit 43,0, um dann wieder zu fallen auf den Wert 38,1 im Juni 1932. Offenbar sind die Jodzahlen von zwei Faktoren abhängig, erstens von der Fütterung und zweitens von der Lactationsperiode. In umgekehrter Richtung wie die Jodzahlen bewegten sich Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen.

[1]) Bull. Sciences Pharmacol. **39**, 354 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2759 (1932). — [2]) Ber. Zentral. Wissenschaftl. Forschungsinst. Nahrungs-, Genußmittelind. (russ.), Beih. 3—25 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1545 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 170 (1927); **75**, 472 (1928). — [4]) Analyst **57**, 610 (1932).

Zur Bestimmung der Rhodanzahl verfährt Arup in folgender, von der Methode Kaufmann[1]) etwas abweichender Weise. 0,25—0,30 *g* Fett werden in einem kleinen Wägegläschen abgewogen und in einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht. Man erwärmt bis zum Schmelzen des Fettes, gibt bei 38° 25 *ccm* der Essigsäure-Essigsäureanhydridmischung und darauf, sobald sich das Fett in der Essigsäuremischung gelöst hat, 25 *ccm* der Rhodanlsöung zu. Man stellt dann die Gefäße in einen Brutschrank von 25—26°, und zwar 7 Stunden lang. Zur Titration gießt man den Inhalt des Gefäßes in 40 *ccm* einer 5%igen Kaliumjodidlösung und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mittels 0.1 n-Thiosulfatlösung. Die Rhodanzahl wird ausgedrückt als absorbiertes Jod. Da Rhodan nur eine der beiden Doppelbindungen der Linolsäure angreift, so kann aus Jod- und Rhodanzahl der Gehalt an Linol- und Ölsäure berechnet werden. Die Differenz zwischen Jod- und Rhodanzahl, multipliziert mit dem Faktor 0,905, ergibt den Prozentgehalt an Linolsäure. Die soeben beschriebene Methode, die besonders für die Bestimmung der Rhodanzahl im Butterfett umgearbeitet ist, unterscheidet sich von der zuerst von Kaufmann angegebenen Vorschrift vor allem dadurch, daß die Einwirkung bei 25—26° stattfindet. Bei einer Reihe von Butterproben verschiedener Herkunft wird gezeigt, daß mit fallendem Ölsäuregehalt ein schwaches Ansteigen der Linolsäure in den gesamten ungesättigten Säuren beobachtet wird, was wiederum andeutet, daß der Linolsäure-Glyceridgehalt annähernd konstant bleibt.

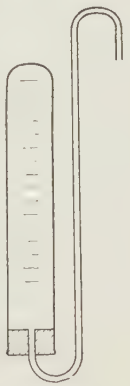


Abb. 30.

J. T. Minster[2]) hat versucht, die Haltbarkeit der ungesalzenen Butter, die im Kühlhaus 1—2 Monate durchaus haltbar ist, aber an der Luft schnell verdirbt, mit Hilfe verschiedener Reaktionen analytisch zu erfassen. Als erste Prüfung wird die Katalaseprobe empfohlen: In einen breithalsigen Scheidetrichter bringt man 100 *g* Butter und erwärmt, nachdem man den Stiel des Trichters mit einem Korken verschlossen hat, in einem Wasserbad auf 45°, bis die Butter geschmolzen ist. Dann fügt man 40 *ccm* 45° warmes Wasser zu und mischt tüchtig. Nach dem Absitzen läßt man die wäßrige Schicht ab; 15 *ccm* davon gibt man in ein graduiertes, 20 *ccm* fassendes Reagensrohr und setzt 3,5 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung (von 10 Vol %) zu. Nach dem Mischen verschließt man die jetzt bis zum Rand mit Wasserstoffsuperoxyd aufgefüllte Röhre in der in der Abb. 30 gezeigten Weise, setzt 6 Stunden lang in ein Wasserbad von 37—38° und stellt die entwickelte Sauerstoffmenge fest. Der Katalasewert ergibt sich dann aus der Gleichung: $C = 100 - 35{,}35\sqrt{V}$, in der $V = ccm$ entwickelter Sauerstoff ist. — Außer der Katalaseprobe führt Minster noch die Reduktaseprobe aus: 10 *ccm* des in obiger Weise erhaltenen wäßrigen Extraktes werden mit 0,5 *ccm* einer 0,005%igen Methylenblaulösung versetzt, unter möglichster Vermeidung der Luft-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 466 (1928). — [2]) Analyst **57**, 615 (1932).

wirkung gemischt, mit einer Schicht Paraffin übergossen und dann in ein Wasserbad von 37—38° gestellt. Man beobachtet dann die Entfärbungszeit. Der Verfasser gibt folgende empirische Reduktasezahlen an: Entfärbung innerhalb ½ Stunde Reduktasezahl (R) = 0, Entfärbung innerhalb 6—21 Stunden R = 90, Entfärbung innerhalb 21—24 Stunden R = 95, Entfärbungszeit nach 24 Stunden R = 100. Für die Zwischenwerte errechnet sich R nach der Gleichung:

$R = 16{,}36 \times t - 8{,}18$, in der t die Entfärbungszeit bedeutet.

Als drittes Verfahren beschreibt der Verfasser ein Kulturverfahren mit drei verschiedenen Nährböden, 1. Lackmusmilch: 1 *l* Magermilch + 1 *g* Azolitmin, 2. Purpursalzagar: 3 *g* Fleischextrakt + 5 *g* Pepton + 15 *g* Agar + 8 *g* NaCl + 0,025 *g* Bromkresolpurpur, aufgefüllt auf 1 *l* ($p_H = 7{,}4$). 3. Purpurlactoseagar: 3 *g* Fleischextrakt + 5 *g* Pepton + 10 *g* Agar + 10 *g* Lactose + 0,025 *g* Bromkresolpurpur, aufgefüllt auf 1 *l* ($p_H = 6{,}8$). Arbeitsvorschrift: 10 *ccm* jedes Nährbodens werden in Reagensröhren in üblicher Weise sterilisiert. Durch Einsetzen der Reagensröhren in heißes Wasser bringt man die erstarrten Nährböden zum Schmelzen, kühlt sie wieder ab, aber nur so weit, daß sie gerade noch flüssig bleiben. Mit Hilfe einer trockenen Pipette bringt man in jede der drei Reagensröhren 1 *ccm* Butterextrakt, mischt und läßt bis zum Erstarren (Rohr in schräger Lage) abkühlen. Nunmehr bebrütet man 16 Stunden bei 37—38°. Nach dieser Zeit werden den einzelnen Versuchen Punkte gemäß folgender Skala zuerkannt.

1. Lackmusmilch:

Farbe:
- gebleicht 0
- mindestens 50% ungebleicht 1
- völlig ungebleicht . 2

Gerinnung:
- Käsestoff zerrissen und flüssig 0 schlechte Gerinnung
- Mäßige Gerinnung . . . . . 1 (wenige Löcher und Kanäle, wenig Flüssigkeit)
- Gute Gerinnung, gleichmäßig fest geworden 2

2. Purpursalzagar:

Farbe unter dem Schrägagar:
- gelb 0
- gelbpurpur . 1
- purpur . . . 2

Gas:
- von Gasblasen durchsetzt . . 0
- vereinzelte Gasblasen 1
- keine Gasblasen 2

Oberflächenwachstum:
- stark 0
- mäßig. 1
- Spur oder nichts . . 2

Bemerkungen: Organismen, die in Abwesenheit von Lactose Säure bilden, sind unerwünscht (Eiweißzersetzung), gasbildende Organismen sind in der Butter gleichfalls unerwünscht, sie deuten auf Unreinlichkeit bei der Gewinnung. Starkes Oberflächenwachstum liegt vor, wenn die Oberfläche mit Kolonien bedeckt ist. Mäßiges Wachstum ist vorhanden, wenn mehr als 2 Kolonien vorhanden sind, aber die Oberfläche mindestens halb frei ist, mit Spuren bezeichnet man 1—2 Kolonien.

3. Purpur-Lactose-Agar:

Farbe unter der schrägen Oberfläche:
- gelb, falls Purpursalz-Agar purpur 1
- „ „ „ „ gelbpurpur . . ½
- „ „ „ „ gelb 0
- purpur 0
- gelbpurpur 1

Bemerkungen: Man addiert die nach den drei Aufstellungen erhaltenen Zahlen und multipliziert die Summe mit dem Faktor $\frac{100}{15}$.

Als vierte Probe wird die Bebrütungsprobe herangezogen: Man füllt eine mit Glasstöpsel versehene Flasche bis zu $^3/_4$ des Inhaltes mit der zu untersuchenden Butterprobe, schmilzt den Inhalt bei 45° im Wasserbad und schüttelt kräftig um. Dann bebrütet man 4 Tage bei 37—38° und beobachtet täglich den Geruch in warmem Zustand. Nach der Geruchsfeststellung wird das Gefäß jedesmal umgeschüttelt. Für diese Prüfung gilt folgendes Schema:

Angenehmer Buttergeruch	100
Geruchlos	85
Leicht alt, muffig oder sauer, aber kein Fäulnisgeruch	70
Ausgesprochen alt, muffig oder sauer, eine Spur faulig	50
Ausgesprochen faulig, unangenehm	30
Sehr übelriechend, ekelerregend	0

Zur Auswertung der Ergebnisse werden die bei den vier Bestimmungen (Katalase, Reduktase, Kulturverfahren, Bebrütungsprobe) erhaltenen Werte addiert und durch 4 dividiert. Die erhaltene Zahl stellt einen brauchbaren Ausdruck für die Haltbarkeit einer Butterprobe dar. Je höher die erhaltene Zahl ist, um so haltbarer und qualitativ besser scheint die Butter zu sein. Eine Butter mit einer Durchschnittszahl von 82 zeigte nach 4 Tagen den Wert 81, während eine Butter mit einer geringeren Durchschnittszahl (55) nach 4 Tagen schon den Wert 25 erreicht hatte. Bei zwei weiteren Butterproben wurden Werte von 72 und 39 festgestellt. Die erste Probe zeigte nach 1 Woche den Wert 63, die zweite den Wert 26. Während die erste Probe nach 14 Tagen noch eine gute Beschaffenheit zeigte, war die Butter mit den niedrigen Zahlen minderwertig. Auf die Geruchsprobe wird im allgemeinen weniger Wert gelegt als auf die drei ersten Verfahren (Katalase, Reduktase, Kulturverfahren).

R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser und Abwasser. K. Brauer und H. Reiß[1]) fanden, daß in stark chloridhaltigen Wässern zwischen der Härtebestimmung nach Wartha und den aus dem Kalk- und Magnesiagehalt ermittelten Härtegraden auffallende Differenzen bestehen. Aufklärende Versuche zeigten, daß bis zu einem Natriumchloridgehalt von 15% die vorübergehende Härte nach Wartha sich nicht verändert. Bei über 15% Chloridgehalt erhöht sich die vorübergehende Härte um 50% und mehr. Noch stärker ist der Einfluß auf die Gesamthärte. Die Verfasser glaubten zunächst, daß die Differenzen eine Folge veränderter Wasserstoff-Ionen-Konzentration seien. In einem Nachtrag[2]) teilen sie jedoch mit, daß dies offenbar nicht der Fall sei. Vielmehr glauben sie, daß die auffallenden Differenzen ihrer Versuche sich aus dem Kalk-, bezw. Magnesiagehalt des angewendeten Kochsalzes herleiten.

Mit der Methodik der Chlorzahl in Abwasser hat sich I. R. Haas[3]) befaßt. Bei Verfahren, die konventionellen Charakter tragen, ist eine

[1]) Chem. Ztg. **56**, 762 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 903 (1932). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 670 (1932).

genaue Einhaltung aller Vorschriften Grundbedingung. Die für die Bestimmung der Chlorzahl notwendigen beiden Lösungen, die Javellesche Lauge und die 0,02 n-Thiosulfatlösung, müssen deshalb genau definiert werden. Da Javellesche Lauge besonders in den ersten Tagen eine Titerabnahme zeigt, so ist ihr Wirkungswert an dem Untersuchungstage stets festzustellen durch Titration mittels 0,02 n-Thiosulfatlösung. Es empfiehlt sich ferner, diese Lösung nur in dunkler Flasche im Eisschrank aufzubewahren und sie nur kurze Zeit zur Abmessung daraus zu entfernen. Da der Titer dünner Thiosulfatlösungen dauernd abnimmt, so ist hier stets eine Einstellung gegen 0,1 n-Kaliumbichromatlösung vorzunehmen.

Mit der Beseitigung von Geschmacks- und Geruchsstoffen gewerblichen Ursprungs aus dem Wasser der Wasserversorgung hat sich M. M. Gibbons[1]) befaßt. Phenolartige Stoffe werden nur bei Temperaturen über 13° und bei ausreichendem Aufenthalt in den Speicherbecken abgebaut. Ein nicht zu starker Medizingeschmack kann durch Sandfilter beseitigt werden. Geschmack nach Solventnaphtha, Harzseifenlauge und Kornschlempe wird durch Behandlung mit Permanganat entfernt. Ein wirksames, allerdings teures Mittel bei starker Verunreinigung durch gewerbliche Abwasser ist aktivierte Kohle. Wegen des hohen Preises verwendet man deshalb zweckmäßig aktivierte Kohle in Verbindung mit Überchlorung oder man greift zur Permanganatbehandlung bei phenolhaltigen Verunreinigungen, bezw. bei Verunreinigung durch Lacklösungsmittel (Amylacetat).

Mit der Analyse des Abwassers hat sich E. V. Mills[2]) befaßt. Es wird eine bewährte Methode zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs und eine solche zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs angegeben. Außerdem werden Methoden zur Bestimmung von Eisen, Calcium, Schwefel und Phosphor besprochen. Mehrfach sind die Methoden an die Mikroverfahren von Pregl angelehnt, sie nehmen besonders auf den Kolloidcharakter der Abwässer Rücksicht. Wesentlich neue Gesichtspunkte treten nicht hervor.

A. und R. Sartory, J. Meyer und E. Keller[3]) haben den Einfluß des Magnesiumgehaltes von Lebensmitteln und des Magnesiumgehaltes von Wässern auf die Krebssterblichkeit in einzelnen Bezirken Elsaß-Lothringens nachgeprüft. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß offenbar kein Zusammenhang zwischen Magnesiumgehalt der Lebensmittel und Wässer einerseits und der Krebssterblichkeit andrerseits besteht.

A. Nichterlein[4]) hat zur Bestimmung der Natronzahl im Kesselwasser und des Alkaligehaltes im Kesselspeisewasser ein Nomogramm aufgestellt, das in Abb. 31 (S. 297) wiedergegeben ist.

Bei Kesselwasser werden 100 *ccm* zunächst gegen Phenolphthalein und dann gegen Methylorange mittels n-Salzsäure titriert. Im ersten

[1]) Ind. Eng. Chem. **24**, 977 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 205 T (1932). — [3]) Compt. rend. **195**, 400 (1932). — [4]) Chem. Fabrik **5**, 388 (1932).

Fall wird der Verbrauch mit P, im zweiten Fall mit M bezeichnet. Bei Speisewasser werden 100 *ccm* in entsprechender Weise mittels 0,1 n-Salzsäure titriert. Der Verbrauch wird hier entsprechend mit p und m

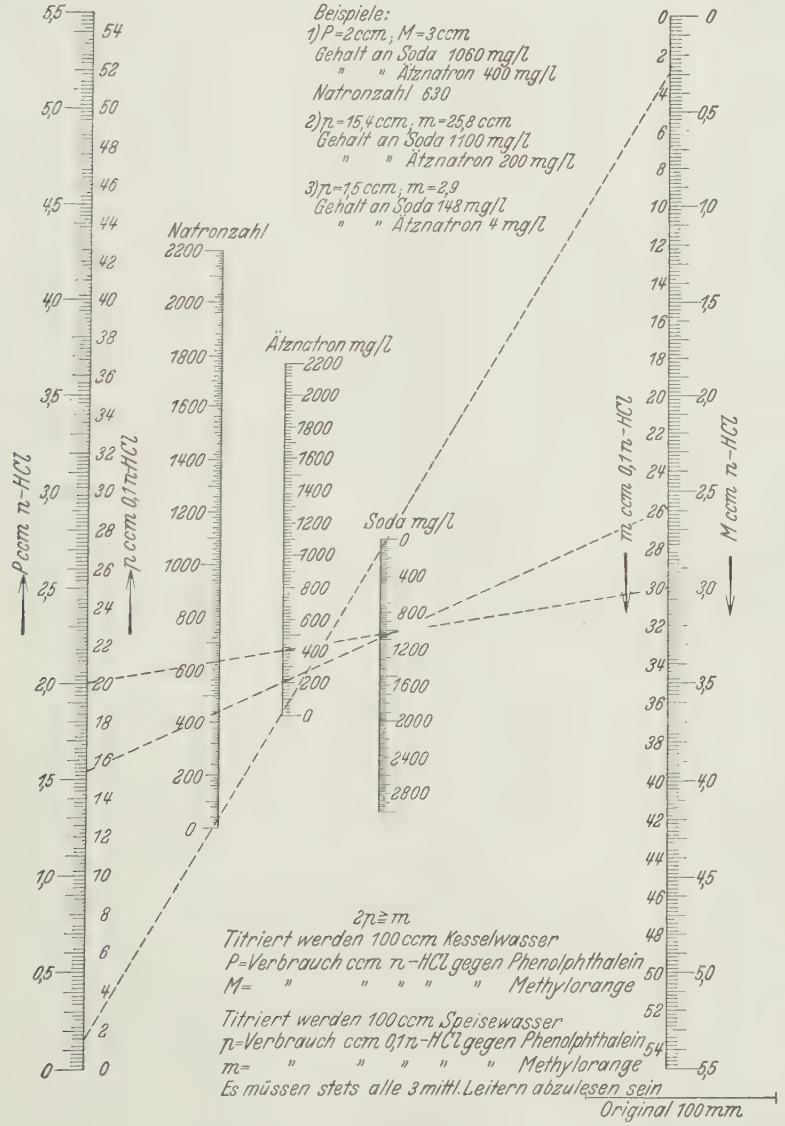


Abb. 31.

bezeichnet. Zur Ermittlung der Natronzahl, des Ätznatron-, bezw. Sodagehaltes sucht man die gefundenen P- oder p-, bezw. M- oder m-Werte auf der linken, bezw. rechten Skala auf und verbindet die ent-

sprechenden Punkte durch eine Gerade. Der Schnittpunkt mit den Skalen in der Mitte gibt die Natronzahl, bezw. den Ätznatron- oder Sodagehalt an. Die Natronzahl bei Kesselwasser soll zwischen 400 und 1000 liegen. Bei gereinigtem Speisewasser ist die Zusammensetzung des Alkaligehaltes von Bedeutung, da einwandfreies Wasser neben Soda stets etwas Ätzalkali enthalten soll, d. h. der Wert von 2 p muß größer als m sein. Ist der Wert von 2 p kleiner als m, so schneidet die Gerade die Ätznatronskala nicht, ein Zeichen, daß das Speisewasser nicht die richtige Beschaffenheit hat. R. Strohecker.

Untersuchung von Eiern. G. Gaggermeier[1]) hat die Ultralampe zur Frischbestimmung von Hühnereiern herangezogen. Frische Eier, die nicht älter als 10 Tage sind, luminescieren leuchtend rot mit samtartigem Ton, mitunter auch intensiv rotviolett bis blau. Beim Altern verringert sich die Farbstärke, die Färbungen werden blasser. Auch bei künstlicher Reinigung der Schale verblaßt die Luminescenz. Schmutzeier, die für den Handel gereinigt wurden, weisen ein charakteristisches, gesprenkeltes Aussehen auf. R. Strohecker.

Untersuchung von Marmelade. Um dem Marmeladen- oder Pflaumenmushersteller eine wirksame Kontrolle seiner Produkte auf Wassergehalt zu ermöglichen, empfehlen P. Berg und S. Schmechel[2]) zwei Wege. Die erste Arbeitsweise ist folgende: In ein tariertes Gefäß werden 100 *g* der Durchschnittsprobe abgewogen. Man übergießt dann mit ½ *l* siedendem Wasser und verrührt zu einer gleichmäßigen Masse. Hierauf wird mit Wasser auf 1000 *g* ergänzt, auf 20° abgekühlt und durch ein Filter oder auch nur durch ein Drahtsieb oder nur durch Absitzenlassen filtriert, bezw. geklärt. Die geklärte Flüssigkeit wird in einen engen Spindelungscylinder gegossen; dann wird mit Hilfe des sogenannten Taschen-Normal-Saccharometers (Nr. 342 Katalog 1925 der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin. Normaltemperatur 20° untere Ablesung — Preis RM. 7,50) ihre Dichte bestimmt. Der 10fache Betrag des nach Anweisung auf 20° korrigierten Wertes ergibt den Extrakt-, bezw. den Zuckergehalt, die Differenz von 100 den Wassergehalt der Marmelade. Diese Methode eignet sich nur für die fertige Marmelade. Für Prüfungen der Marmelade während des Kochvorganges empfehlen die Verfasser das Refraktometer von Zeiss für die Zuckerindustrie, das allerdings den großen Nachteil hat, daß es sehr teuer ist. Billiger und ebenso genau erscheint für die Prüfung im Kochkessel folgende Arbeitsweise: Von einem gewöhnlichen ¼ *l*-Milchmeßblech werden die Tara und das gewichtsmäßige Fassungsvermögen des bis an den Rand mit Wasser gefüllten Gefäßes bei Temperaturen von 75—100° in Abständen von 5° festgestellt. Dann wird das Blech, ohne die Außenwandung zu verunreinigen, mit Marmelade bis zum Rand gefüllt. Jetzt wird die Temperatur festgestellt und schließlich das nochmals gefüllte Gefäß mit einem Streichbrett abgestrichen. Hierauf wird gewogen. Aus dem Gewicht

[1]) Arb. Reichs-Gesundh.Amt **65**, 221 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2756 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 154 (1932).

des mit Marmelade gefüllten Gefäßes, aus der Tara und dem Wasserwert ergibt sich dann die Dichte und daraus der Extraktgehalt nach Windisch, bezw. der Wassergehalt. Für die Betriebskontrolle genügt meist die Feststellung des Bruttogewichtes, da daraus schon auf den Wassergehalt geschlossen werden kann. Auch für Pflaumenmuskochung ist das Verfahren geeignet. R. Strohecker.

Untersuchung von Honig. Zur Bestimmung der Honigfarben haben J. Koczkás und J. Stitz[1]) das Spektrophotometer von König-Martens-Grünbaum und das Pulfrich-Stufenphotometer herangezogen. Die Werte, die nach den beiden Verfahren gewonnen wurden, stimmten miteinander überein. Wegen der einfacheren Handhabung ist das Pulfrich-Photometer für die Praxis geeigneter.

Beiträge zur Honiguntersuchung lieferte J. Grüß[2]). Er zeigt zunächst, daß man durch mikroskopische Bestimmung der Pollenmenge Anhaltspunkte dafür gewinnen kann, ob Obstblütenhonig, Heidehonig oder anderer Honig vorliegt. Auch auf den Gehalt an Pilzkeimen, unter denen die Kokken vorherrschten, hat Grüß geprüft. Hierzu wurden 0,5 *g* Honig mit 9,5 *ccm* sterilem Wasser gemischt; 1 *ccm* davon wurde auf eine Agar-Würzeschicht in einer Petrischale aufgeschwemmt. Nach 4 Tagen wurde ausgezählt. Eine überaus große Anzahl Kokken (in 1 *g* 85—90 Millionen) enthielt Obsthonig, was sich daraus erklärt, daß der Honig in der Obstblüte wenig geschützt liegt. Im Gegensatz hierzu zeigte Robinienhonig in 1 *g* nur 15 Kokken, bedingt dadurch, daß der Robinienhonig in der Staubgefäßröhre sehr geschützt liegt. Neben den Kokken waren in allen Honigarten Bazillen und Hefen nur in untergeordneter Menge vorhanden. Bei der Durchmusterung der Plattenkultur des Lindenhonigs wurde eine neue Art der Blumenhefe festgestellt: Anthomyces ruber n. spec. Im Heidehonig wurde eine neue Art Kopfschimmel mit feinfädigem Mycel angetroffen: cephalosporium candidum n. spec. Von beiden Arten sind Abbildungen im Original. Grüß ergänzt schließlich die Honiganalyse durch folgende Methode, die die verzögerte Oxydasenwirkung erfassen soll: In vier gleich große Wägegläschen gibt man je 1 *g* (auf 1 *mg* genau gewogen) des zu prüfenden Honigs und 5 *ccm* einer frisch bereiteten Violaminlösung (5—10 *mg* in 50 *ccm* Wasser). In ein fünftes Wägeglas gibt man nur 5 *ccm* Violaminlösung. Nach dem Umrühren läßt man an der Luft 2 Stunden stehen und beobachtet dann. Alle Honiglösungen zeigen dann zwei Zonen, eine obere gefärbte und eine untere nicht gefärbte, während die reine Violaminlösung gleichmäßig violett gefärbt ist. Erhebliche Unterschiede sind in der Höhe der Farbzonen zu beobachten. Man kann diese Unterschiede messen, indem man mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit (2,5 *g* $NaHSO_3$ auf 150 *ccm* Wasser) titriert. Wegen der größeren Haltbarkeit zieht Grüß eine 0,1 n-Natriumhyposulfitlösung ($Na_2S_2O_4$) der Natriumsulfitlösung vor. Man stellt durch die Titration die zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgenommene Sauerstoffmenge fest. Die einzelnen Honig-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 255 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 376 (1932).

sorten lieferten folgenden Verbrauch an 0,1 n-Natriumhyposulfitlösung: Obsthonig 0,4 *ccm*, Lindenhonig 1,0 *ccm*, Heidehonig 1,2 *ccm* und Robinienhonig 1,8 *ccm*. Grüß schließt aus den Befunden, daß eine geringere Reduktions- und eine größere Oxydationszone, wie sie der Robinienhonig zeigt, auch eine größere Reinheit des Honigs andeutet. Die Oxydasewirkung wäre danach ein Wertmesser für die Güte des Honigs. — Während die Violaminreaktion auf der Bestimmung der Oxydasenwirkung beruht, gründet sich eine gleichfalls von Grüß angewendete Schwefelblumenreaktion auf die Bestimmung der Hydrogenasewirkung. Diese Reaktion wird in folgender Weise ausgeführt: In einem Erlenmeyerkolben wird eine 10%ige Honiglösung mit soviel Schwefelblumen oder Schwefelmilch versetzt, als Honig in der angewendeten Lösung enthalten ist. In den Kolben hängt man einen mit Bleiacetat getränkten Filtrierpapierstreifen und verschließt durch einen Korken. Zwei auf diese Weise untersuchte Honiglösungen von Oberstdorfer Honig und von Auslandshonig zeigten bei 25—28° nach 2 Tagen, bezw. 4—5 Tagen Bildung von Schwefelblei.

R. Strohecker.

Kaffee und Kaffeesurrogate. Zwei neue Reaktionen auf Kaffeesäure und Chlorogensäure macht W. Höpfner[1]) bekannt. Die Kaffeesäure gibt in wäßriger saurer Lösung (Essigsäure, Phosphorsäure) auf Zusatz eines Alkalinitrits eine zinnoberrote Färbung, die in sehr starker Verdünnung orange erscheint. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1:100000.

Die Chlorogensäure und ihre Salze wieder geben in wäßriger saurer Lösung mit Alkalinitrit eine hochgelbe Färbung, die auf Zusatz eines Überschusses von Natronlauge in ein sehr intensives Carminrot übergeht. Bei beiden Reaktionen verhindert ein Zusatz von Harnstoff die Einwirkung etwa entstehender Stickoxyde. Die Empfindlichkeit beträgt auch hier mindestens 1:100000. Von anderen Stoffen wirkt Alkohol hemmend auf die Reaktion ein.

Ermöglicht die erste Reaktion den qualitativen Nachweis der leicht zersetzlichen Kaffeesäure, so gestattet die zweite Reaktion mit Hilfe des Pulfrich-Photometers die quantitative Bestimmung der Chlorogensäure, zu welchem Zweck folgende Arbeitsweise vorgeschlagen wird: 5 *ccm* einer Lösung von 0,1 *g* reiner Chlorogensäure oder von 0,164 *g* chlorogensaurem Kali-Kaffein in 100 *ccm* Wasser verdünnt man mit 25 *ccm* Wasser, setzt 0,5 *ccm* einer gesättigten Natriumnitritlösung und 7 *g* Harnstoff und darauf unter Umschütteln 0,5 *ccm* konz. Essigsäure zu; dann läßt man 3 Minuten stehen, gibt schnell 5 *ccm* Natronlauge hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf. Mit dieser Lösung kann man in einer 1 *ccm* fassenden Küvette im Pulfrich-Photometer die Absorptionsmessungen ausführen, wobei sich die Wellenlängen von 610 und 570 Millimikron als zweckmäßig erwiesen. Die nach obiger Vorschrift hergestellte Lösung entspricht etwa einem Extrakt von 5 *g* Kaffee in 250 *ccm*.

[1]) Chem. Ztg. **56**, 991 (1932).

Zur Bestimmung der Chlorogensäure in Kaffeebohnen entfettet man 5 *g* zerkleinerte Rohbohnen 30 Minuten in kochendem Aceton. Die danach getrockneten Bohnen läßt man einige Stunden in 50 *ccm* konz. Kochsalzlösung stehen, füllt danach auf 100 *ccm* auf und kocht die Bohnen 15 Minuten lang. Dann dekantiert man die Kochsalzlösung, gibt 50 *ccm* Wasser hinzu und kocht wieder 15 Minuten. Dieses Verfahren wird zur völligen Extraktion der Chlorogensäure 4—5mal wiederholt. Zum Schluß bringt man den Extrakt auf 250 *ccm*, läßt absitzen und filtriert noch warm.

In dem erhaltenen, vollkommen klaren Filtrat wird dann, wie oben beschrieben, die Bestimmung ausgeführt.

Über die Prüfung von Kaffeesurrogaten veröffentlichen A. Heiduschka und H. Thomas[1]) eine Arbeit, in welcher sie die von Th. Merl[2]) vorgeschlagene colorimetrische Maltolbestimmung zur Unterscheidung von Malzkaffee und anderen Röstprodukten angewendet haben. Sie konnten dabei feststellen, daß viele Malzkaffees des Handels, die sich botanisch als rein erwiesen, der von Merl aufgestellten Forderung von 6 *mg* Maltol in 10 *g* Trockensubstanz nicht entsprachen, sodaß normale Malzkaffees wohl unter 6 *mg* enthalten können, während dagegen ungemälzte Cerealienkaffees bei genügender Weichung den Maltolwerten für reinen Malzkaffee ziemlich nahe kommen. Aus den gemachten Erfahrungen läßt sich der Schluß ziehen, daß Malzkaffees mit Maltolgehalten von 4,0—7,5 *mg* in 10 *g* Trockensubstanz sowohl reine als auch gefälschte Produkte darstellen können; ein eindeutiges Urteil kann nur dann gefällt werden, wenn die Maltolgehalte unter 4,0 und über 7,5 *mg* in 10 *g* Trockensubstanz liegen.

Was die colorimetrische Methode selbst anbetrifft, so wurde gefunden, daß die zugesetzte Kohle auch Maltol gut adsorbiert und daher zur vollständigen Extraktion eine längere Zeitspanne, als sie Merl vorschlägt, erforderlich ist, die nach Ansicht der Verfasser mindestens 6 Stunden betragen soll. Ebenfalls fand sich, daß Eisenchlorid mit fast allen im Handel vorkommenden Rösterzeugnissen anderen Ursprungs der Maltolfärbung ähnliche Färbungen gibt, sodaß leicht zu hohe Werte gefunden werden können.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee teilt H. Barsch[3]) mit. Die Probe beruht darauf, daß durch die infolge des Mälz- und Röstprozesses entstehenden Veränderungen sich Malz- und Gerstenkaffee auch durch ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel unterscheiden lassen müßten. Barsch gibt daher folgendes Merkmal für diese beiden Kaffeesurrogate an, mit dem sich noch 10% Malzkaffee in Gerstenkaffee und umgekehrt ebenso 10% Gerstenkaffee in Malzkaffee colorimetrisch bestimmen lassen sollen.

Zur Ausführung gibt man 5 *g* des zu untersuchenden Kaffees in 100 *ccm* Wasser und ebenso 5 *g* des Kaffees in 100 *ccm* Brennspiritus (96%) und läßt die Körner 10—15 Minuten ausziehen. Malzkaffee färbt

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 95 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 159 (1931). — [3]) Chem. Ztg. **57**, 242 (1933).

Wasser bräunlichgelb und läßt den Alkohol ungefärbt, während Gerstenkaffee im Gegensatz dazu wieder den Alkohol ebenso färbt und an Wasser keinen Farbstoff abgibt. Aus den verschiedenen Färbungen der beiden Flüssigkeiten läßt sich dann der Gehalt an Malz- oder Gerstenkaffee berechnen.

Auch die mit Karamel überzogenen Proben bestätigten die erhaltenen Versuchsergebnisse.

Vergleichende Kaffeinbestimmungen hat E. de Berredo Carneiro[1]) ausgeführt, wobei er als Untersuchungsobjekt Guarana verwendete. Zum Vergleich gelangten die Methoden nach S. Gobert[2]), W. A. Uglow und A. M. Schapiro[3]), G. Bertrand[4]) und K. Lendrich und F. E. Nottbohm[5]). Die Methoden von Gobert und von Uglow und Schapiro unterscheiden sich hauptsächlich durch die Benutzung verschiedener Alkalien, um das Kaffein in Freiheit zu setzen, während Bertrand sowie Lendrich und Nottbohm dazu die einfache Hydrolyse benutzen und das Kaffein aus saurer Lösung extrahieren. Bertrand hydrolysiert zuerst mit Wasser, zentrifugiert ab, sammelt die wäßrige Flüssigkeit und fällt die Verunreinigungen mit Bleiacetat. Vom Filtrat der Bleifällung fällt man in einem aliquoten Teil das Blei durch einen Überschuß an Schwefelsäure, filtriert wieder und dampft das Filtrat und Waschwasser ein. Den Eindampfungsrückstand schüttelt man mit Chloroform aus, filtriert letzteres und dampft es ab, wobei reines Kaffein zurückbleibt.

Die vergleichenden Untersuchungen zeigten, daß sehr geringe Unterschiede nach den verschiedenen Methoden erhalten wurden, wobei die Methoden von Bertrand und von Uglow und Schapiro die höchsten Ausbeuten ergaben. Was die Zeitdauer der einzelnen Arbeitsweisen betrifft, so wurden nach der Methode nach Gobert 12 Stunden, nach Uglow und Schapiro 5 Stunden, nach Bertrand 3½ Stunden und nach Lendrich und Nottbohm 7 Stunden benötigt. Daraufhin schlägt Carneiro die Methode nach Bertrand als die exakteste und am wenigsten zeitraubende vor. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. W. Forst.

Über den Nachweis von Paraffinzusätzen zu Ceresin ist von D. Holde und K. Schünemann[6]) eine ausführliche Arbeit erschienen, in der das bisherige Fällungs- und refraktometrische Verfahren eine Verschärfung und Verbesserung erfährt, da es in seiner bisherigen Ausführung der heutigen Beschaffenheit der Ware nicht mehr entspricht. Die Untersuchung und Arbeitsweise wird an vielen Beispielen und Tabellen, die nach den Prüfungsergebnissen sowohl von Mischungen als auch von

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1302 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 395 (1927). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 380 (1929). — [4]) Bull. Sciences Pharmacol. **5**, 283 (1902). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 394 (1927). — [6]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 368 (1928).

reinen Paraffinen und Ceresinen zusammengestellt sind, ausführlich erörtert und klargelegt.

Die fraktionierte Fällung und refraktometrische Untersuchung der einzelnen Fraktionen wird auch weiterhin beibehalten, jedoch durch eine Reinigung einzelner Fraktionen mittels rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure verschärft. Außerdem wird auch noch die Bestimmung der Viscosität und der Dispersionswerte herangezogen. Schließlich wird auch ein neuer Quotient angewendet.

Rohware muß vor der Untersuchung nach der Methode von B. Lach und E. v. Boyen[1]) durch Raffination mit konz. Schwefelsäure aufgehellt werden und wird dann bei genügender Aufhellung zuerst nach dem früheren Verfahren[2]) weiter behandelt.

Da aber bei der fraktionierten Fällung von Ceresin-Paraffinmischungen die Gewichtsmengen der zweiten und dritten Fällung (F_2 und F_3) und ganz besonders die von F_2, mit wachsendem Paraffingehalt ansteigen, während n_{90} stärker sinkt, so wurde die Bildung eines neuen Quotienten, gestützt auf die Brechungsindices und die Gewichte von F_2 und F_3 angewendet. Derselbe wäre also nach folgender Formel zu berechnen:

$$\frac{n_{90}\,(F_2) + n_{90}\,(F_3)}{g\,(F_2) + g\,(F_3)}.$$

Ist hierbei der Quotient größer als 3,2, trotzdem die zweite und dritte Fällung paraffinartig ausschen, so wird das Ceresin zuerst nochmals mit rauchender Schwefelsäure behandelt; dann wird die fraktionierte Fällung wiederholt. Zu dieser Behandlung mit rauchender Schwefelsäure werden 5 *g* Ceresin in einem Rundkolben auf dem siedenden Wasserbad geschmolzen, dann setzt man unter Umrühren mit einem Glasstab 20 *ccm* rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) zu und erhitzt die Masse unter beständigem Umrühren noch 5 Minuten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert durch ein Faltenfilter und entfernt die löslichen Sulfosäuren durch Auswaschen mit Wasser, oder man trocknet nach kurzem Auswaschen, extrahiert die Masse mit Benzin und behandelt die Benzinlösung mit 3% Bleicherde. Der nach dem Verjagen des Benzins verbleibende weiße Rückstand wird gewogen und dann fraktioniert gefällt.

Auch die Dispersionswerte, die in die Abbesche Zahl v[3]) umgerechnet wurden $[v = (n_D - 1)/(n_F - n_C)]$, können zum Nachweis von Paraffinzusätzen dienen. Bei normal hochschmelzenden Paraffinen (50/52° bis 58/60°) betrugen die Dispersionswerte 63,9—64,1, bei Rangoonparaffin (74/75°) bis 63,8 und bei Ceresinen lagen sie zwischen 63,85 und 63,68, während sie bei den zu Zusätzen gebrauchten Paraffinen durchweg höher liegen und meist konstant sind. W. Dehio.

Asphalt. Die Bestimmung des Asphaltbitumengehaltes in Asphaltbitumen-Teergemischen beschreiben F. J. Nellensteyn und J. P. Kuipers[4]). Sie fassen die beiden Bestandteile als zwei Kohlen-

[1]) D. Holde, Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette, 6. Aufl., S. 359 (1924). — [2]) D. Holde, Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette, 5. Aufl., S. 417 (1918). — [3]) F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers, Dresden 1925. — [4]) Chem. Weekbl. **29**, 291 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 645 (1932).

stoffölsole auf, die in Bau und Art der lyophoben Kerne übereinstimmen, sich jedoch durch verschiedene Mischbarkeit der Medien und Schutzkörper unterscheiden. Diese Eigenschaften erlauben folgende Bestimmungsmethode:

5 *g* des Gemisches werden mit 100 *ccm* Schwefelkohlenstoff-Benzinmischung (2:1) am Rückflußkühler gekocht; dann wird die Lösung gekühlt, filtriert und der Rückstand mit derselben Mischung bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen. Die Teermicellen werden so entfernt. Der Rückstand kann zur Kontrolle getrocknet und gewogen werden. Das Filtrat selbst wird abdestilliert und in einem Erlenmeyerkolben zur Trockne verdampft. Der Schwefelkohlenstoff muß restlos entfernt sein. Zur Abscheidung noch vorhandenen Teermediums werden dann 10 *ccm* Anilin-Alkohol (96%ig)-Gemisch zugesetzt; das Ganze wird auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung abgekühlt und in ein Zentrifugierrohr abgegossen. Das wird 3—4mal wiederholt. Die Zentrifugierrohre mit dem Auszug werden stark gekühlt (Eis-Kochsalz), zentrifugiert, die Flüssigkeit wird in einen Destillationskolben abgegossen. Es wird einige Male mit anilinfreiem Alkohol nachgewaschen, ebenso der Asphaltbitumenrückstand im Erlenmeyerkolben; diese Waschflüssigkeit wird ebenfalls in den Erlenmeyerkolben gegeben. Jetzt wird das Asphaltbitumen aus dem Erlenmeyerkolben und den Zentrifugierrohren mit Schwefelkohlenstoff in ein gewogenes Becherglas gespült, der Schwefelkohlenstoff abgedampft, der Rückstand $^1/_4$ Stunde auf dem Sandbad von 150° ausgeblasen und gewogen. Das Anilin-Alkoholgemisch wird aus dem Destillationskolben abdestilliert, bis reines Anilin übergeht (~ 180°); und der Rückstand davon in einem kleinen Scheidetrichter 3mal mit 25 *ccm* Benzin (Kp 40—60°) ausgeschüttelt. Man dampft die Benzinlösung ab, behandelt mit einigen *ccm* Alkohol, zentrifugiert die alkoholische Lösung, gießt sie ab, wäscht den Rückstand davon mit wenig Alkohol nach, bringt ihn mit Schwefelkohlenstoff in ein gewogenes Becherglas, dampft wieder ab und entfernt den Schwefelkohlenstoff aus dem Rückstand durch Blasen unter Erhitzen auf 100° (Sandbad). Aus dem in den beiden Bechergläsern gewogenen Asphaltbitumen wird der %-Gehalt berechnet. Die Fehler liegen bei Gehalten von 50% in den zulässigen Grenzen.

Über die Bestimmung der Asphaltstoffe im Braunkohlengeneratorteer berichtet B. G. Simek[1]). Man löst 2 *g* Teer in der 10—15fachen Menge Benzol und fällt diese Lösung mit der 50—75fachen Menge Normalbenzin, das mit Hilfe von Formolitreaktionen raffiniert wurde. Der Niederschlag wird sofort durch ein Glasfilter abfiltriert, mit Normalbenzin gewaschen und bei 70° im Vakuum getrocknet. Er enthält die Summe der Asphaltstoffe und das Unlösliche. Man löst ihn in Aceton und filtriert diese Lösung. Im Rückstand davon befinden sich dann die unlöslichen Teeranteile. Aus dem Filtrat fällt man mit Tetrachlorkohlenstoff die Carbene. Die Differenz zwischen Gesamtgehalt an Asphaltstoffen und Carbengehalt ergibt die Goudrene.

W. Forst.

[1]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag, S. 111 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 1108 (1932).

Bestimmung kleiner Selenmengen in Schwefelkiesen.

Von

Regierungschemiker Dr. Ing. **Karl Brückner.**

Staatl. Chem.-techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt
der Techn. Hochschule Karlsruhe.

[Eingegangen am 24. Juli 1933.]

Anläßlich einer Untersuchung von Schwefelkiesen auf Selen haben wir die Beobachtung gemacht, daß die nach den verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen sehr verschiedene Werte ergaben, die vermutlich auf Selenverluste zurückzuführen sind.

Zwecks Aufklärung dieser Unstimmigkeiten haben wir in der vorliegenden Arbeit die Methoden, soweit sie in der Praxis Verwendung finden, geprüft und im Anschluß daran die Frage erörtert, bei welchen Operationen die beobachteten Verluste auftreten und wie sie zu verhüten sind.

Die in der Literatur angegebenen und in der Praxis erprobten Verfahren sind folgende.

1. Das Verfahren von A. Grabe und J. Petrén[1]). Man übergießt 10 *g* des feingepulverten Schwefelkieses mit 100 *ccm* Königswasser [1 Vol.-Teil Salzsäure (D 1,19) und 1 Vol-Teil Salpetersäure (D 1,4)], kocht bis zur vollständigen Lösung, setzt 15 *g* wasserfreie Soda zu, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 100—105°. Nach dem Erkalten setzt man 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) zu, erhitzt bis zum völligen Vertreiben der roten Dämpfe und dampft fast zur Trockne ein. Das Kochen und Eindampfen mit Salzsäure wiederholt man, bis kein Chlor mehr weggeht, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser, filtriert, setzt zum Filtrat nach und nach 10—15 *ccm* Zinnchlorürlösung (1 : 1) zu, bis alles Eisen reduziert ist, und gibt noch einige *ccm* Zinnchlorürlösung im Überschuß hinzu. Man kocht nun einige Stunden, bis der Selenniederschlag sich gut absetzt, filtriert durch ein Asbestfilter, bringt den Niederschlag samt Filter ins Fällungsgefäß zurück, löst den Niederschlag in 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19), der man 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,4) zugesetzt hat, erwärmt auf dem Wasserbad, bis aller Chlorgeruch verschwunden ist, verdünnt auf etwa 150 *ccm*, setzt eine gemessene Menge 0,05 n-Thiosulfatlösung zu und titriert deren Überschuß mit 0,05 n-Jodlösung zurück.

[1]) Papierfabr. 8, 663, 690 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 513 (1911).

2. Das Verfahren von P. Klason und H. Mellquist[1]). Klason und Mellquist lösen den Kies (20—30 *g*) in Salzsäure (D 1,19) und Kaliumchlorat, filtrieren nach erfolgter Lösung die Gangart ab, setzen zur sauren Lösung Zink bis zur völligen Reduktion des Ferrichlorids hinzu, säuern weiter mit Salzsäure an und fällen das Selen mit Zinnchlorür. Behufs Trennung von Arsenverbindungen wird die über Asbest filtrierte Fällung mit Cyankaliumlösung behandelt und aus der Lösung das Selen durch Salzsäure ausgefällt. Das Selen wird in eine schwer schmelzbare Glasröhre zwischen zwei Asbestpfropfen gebracht und im Sauerstoffstrom zu seleniger Säure verbrannt. Man wiederholt das Erhitzen und Sauerstoffeinleiten mehrmals, aber jedesmal in entgegengesetzter Richtung, um sicher alles Selen zu seleniger Säure zu verbrennen. Die selenige Säure wird in Wasser gelöst und nach Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure und Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd mit einigen Gramm reinem Kaliumjodid versetzt. Man läßt den Kolben, in dem sich die Lösung befindet, verschlossen im Dunkeln stehen. Nach 1 Stunde wird das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung titriert.

3. Das Verfahren von Max Schmidt[2]). 10—20 *g* Substanz werden in Königswasser (1:1) in einer Porzellanschale gelinde erwärmt; hierauf wird 10 Minuten lang gekocht. Der Aufschluß wird mit 10 *g* Soda versetzt und zur Trockne verdampft. Der Salzrückstand wird einige Zeit auf 100° C gehalten und nach dem Erkalten in Salzsäure gelöst; die Lösung wird nach weiterem Zusatz von Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs gekocht. Nun wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Sollte der Rückstand rot gefärbt erscheinen, was auf Selenabscheidung schließen ließe, dann muß eine nochmalige Behandlung mit Salpetersäure erfolgen. Die selenhaltige Lösung wird zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure eingedampft, vom Bleisulfat filtriert, mit Salzsäure versetzt und warm mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Sulfidniederschlag wird mit warmer Ammoniumcarbonatlösung ausgelaugt, um das Arsen zu entfernen, und durch Königswasser in Lösung gebracht. Die Lösung wird hierauf wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der Niederschlag zur Entfernung des Arsens wieder mit Ammoniumcarbonatlösung behandelt. Die nun vollkommen von Arsen befreiten Sulfide werden abermals in Königswasser gelöst; die Salpetersäure wird zersetzt und die stark salzsaure Lösung mit konz. Zinnchlorürlösung (100 *g* $SnCl_2$ + 1000 *ccm* konz. HCl) reduziert. Befördert wird die Abscheidung durch mehrstündiges Erhitzen auf 70—90° C. Etwa vorhandenes Gold oder Platin kann hier mit ausfallen. Diese Metalle gehen bei einer Behandlung mit Salpetersäure im Gegensatz zum Selen nicht in Lösung.

[1]) Bericht über die Hauptversamml. d. Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker 1911, S. 81; vergl. diese Ztschrft. **52**, 381 (1913).

[2]) Metall u. Erz **22**, 511 (1925); vergl. diese Ztschrft. **73**, 429 (1928).

4. Das Verfahren der Kiesindustrie. Fünfmal je 20 *g* möglichst feingepulverter Kies werden im 500 *ccm*-Erlenmeyer kolben mit je 200 *ccm* Säuregemisch (100 *ccm* konz. Salzsäure + 100 *ccm* konz. Salpetersäure) bei Zimmertemperatur unter allmählicher Zugabe der Säure gelöst; dann werden 20 *g* Soda zugegeben. Diese Lösung wird in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand im Trockenschrank 3 Stunden lang bei 105° C getrocknet. Die getrockneten Salze werden mit konz. Salzsäure befeuchtet. Die Lösung wird zur Trockne gedampft und diese Operation so lange wiederholt, bis kein Chlorgeruch mehr auftritt. Die Salze nimmt man mit 100 *ccm* heißem Wasser auf und filtriert. In das Filtrat leitet man schweflige Säure ein, bis die Lösung deutlich danach riecht. Nach 12stündigem Stehen wird das abgeschiedene, jedoch noch unreine Selen abfiltriert. Hierauf löst man in konz. Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure das Selen nochmals und fällt mit Hydrazinsulfat, filtriert und bestimmt es auf gravimetrischem Weg.

Die Nachprüfung der oben beschriebenen Verfahren wurde an einem von der Industrie zur Verfügung gestellten Rio-Tinto-Kies ausgeführt. Bei dieser Prüfung wurden folgende Resultate erhalten:

1.	Nach dem Verfahren von Grabe und Petrén	0,0035%
2.	„ „ „ „ Klason und Mellquist	0,0007—0,006 %
3.	„ „ „ „ Max Schmidt	0,0040%
4.	„ „ „ der Kiesindustrie	0,0045%

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, sind die Resultate bei allen vier Verfahren verschieden.

Um die vorhandenen Fehlerquellen aufzufinden und einen Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, blieb uns nichts anderes übrig, als die einzelnen Operationen (Kochen, Eindampfen, Trocknen im Trockenschrank usw.) mit empirischen Lösungen unter Anwendung der für die Zersetzung des Kieses in Frage kommenden Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure) nachzuprüfen. Da die oben beschriebenen Methoden als technische Prüfungsverfahren recht langwierig sind, so haben wir im Rahmen dieser Arbeit auch gleichzeitig eine Vereinfachung der Untersuchungsmethoden angestrebt und ein neues schnell durchführbares Verfahren ausgearbeitet.

Zur Herstellung der empirischen Lösungen verwendeten wir Rein-Selen. Von diesem Material stellten wir uns durch Auflösen von 0,5 *g* Selen je eine salzsaure, eine salpetersaure und eine schwefelsaure Lösung her. Diese Lösungen wurden auf je 250 *ccm* verdünnt, sodaß 1 *ccm* 2,00 *mg* Selen entsprach. Da sich Selen in Salzsäure schwer löst, so nahmen wir zur Herstellung der salzsauren Lösung Wasserstoffsuperoxyd zu Hilfe. Trotzdem dauerte die Lösung von 0,5 *g* Selen in Salzsäure +

Wasserstoffsuperoxyd mehrere Stunden. In Schwefelsäure und besonders in Salpetersäure dagegen ging die Lösung glatt und in kurzer Zeit vor sich.

In diesen Lösungen wurde das Selen zur Kontrolle nachbestimmt. Die Fällungen wurden mit schwefliger Säure ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden je 10 *ccm* der Lösung in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit wenig Wasser verdünnt. In die auf etwa 70° erwärmte Lösung wurde dann schweflige Säure eingeleitet. Die Fällung wurden nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert und bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C getrocknet.

Bereits bei der Fällung des Selens in HCl-Lösung machten wir die Beobachtung, daß die Säurekonzentration für die quantitative Abscheidung eine wesentliche Rolle spielt. In sehr schwach sauren Lösungen war mit schwefliger Säure überhaupt keine Fällung zu erzielen. Noch größer waren die Schwierigkeiten bei den salpetersauren Lösungen.

Dieses Verhalten des Selens gab uns Veranlassung[1]), in erster Linie die Bedingungen für eine quantitative Fällung desselben festzulegen, und zwar sowohl in salzsauren, in salpetersauren, wie auch in schwefelsauren Lösungen unter Verwendung von schwefliger Säure und Hydrazinhydrat als Fällungsreagens. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

1. Salzsaure Lösungen.

a) Mit schwefliger Säure als Fällungsreagens.

Angewendete Selenmenge: In allen Fällen 5 *ccm* der HCl-Lösung = 9,3 *mg*.

Gesamtvolumen: In allen Fällen mit HCl und Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt.

In der Lösung enthaltene Menge konz. HCl *ccm*	Gefundene Selenmenge *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
2	Spuren	9,3	100
5	4,9	4,4	47,3
10	6,8	2,5	26,9
15	9,3	—	—
20	9,3	—	—
30	9,3	—	—
40	9,3	—	—
50	9,3	—	—
60	9,3	—	—
70	9,3	—	—
80	9,3	—	—
90	9,0	0,3	3,2

[1]) Von Herrn Reg.-Chemiker Dr. Schaller angeregt.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist unterhalb einer Konzentration von 15 Vol.-% konz. Salzsäure eine quantitative Fällung von Selen nicht möglich. Nach oben liegt die Grenze sehr hoch, nämlich zwischen 80 und 90 Vol.-% Salzsäure. Diese hohen Konzentrationen sind aber zu vermeiden, da die stark salzsauren Lösungen sehr schwer filtrieren. Am geeignetsten ist nach unseren Erfahrungen die Lösung mit 20 Vol-% Salzsäure.

b) Mit Hydrazinhydrat als Fällungsreagens.

Angewendete Selenmenge: In allen Fällen 5 *ccm* der HCl-Lösung = 9,3 *mg*.

Gesamtvolumen: In allen Fällen mit HCl und Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt.

In der Lösung enthaltene Menge konz. HCl	Gefundene Selenmenge	Verlust an Selen	Verlust an Selen
ccm	*mg*	*mg*	%
2	9,3	—	—
5	9,3	—	—
10	9,3	—	—
20	9,3	—	—
30	9,3	—	—
40	9,3	—	—
50	9,3	—	—
60	9,3	—	—
70	9,3	—	—
80	9,3	—	—
90	8,6	0,5	5,4

Mit Hydrazinhydrat als Fällungsreagens fällt das Selen im Gegensatz zu schwefliger Säure auch aus ganz schwach salzsauren Lösungen quantitativ aus, allerdings geht die Abscheidung langsamer vor sich als bei den höheren Konzentrationen. Die obere Grenze der quantitativen Fällung liegt ebenso wie bei SO_2 als Fällungsreagens zwischen 80 und 90 Vol.-% freier HCl.

2. Salpetersaure Lösungen.

Die salpetersauren Lösungen verhalten sich ganz anders als die salzsauren. Nach unseren Beobachtungen kann in diesen das Selen weder mit SO_2, noch mit Hydrazinhydrat durch eine einmalige Fällung quantitativ erfaßt werden. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen tritt eine Abscheidung überhaupt nicht ein. Bei niederem Salpetersäuregehalt (unter 5 Vol-% konz. HNO_3) muß man die Fällung 4—5mal

vornehmen, um zu einer quantitativen Abscheidung zu kommen. Julius Meyer[1]) schlägt vor, die freie Säure mit NH_3 abzustumpfen und dann mit einigen *ccm* HCl wieder anzusäuern. Aber auch nach dieser Vorschrift ist es uns nicht gelungen, kleine Se-Mengen mit einer einmaligen Fällung quantitativ abzuscheiden. Stets waren vier bis fünf Fällungen notwendig. Erhöht man die Salzsäuremenge auf 15—20 Vol-% konz. HCl, so tritt allerdings eine quantitative Abscheidung bereits nach 2—3maliger Fällung ein; die Filtration geht aber dann sehr langsam vor sich, weil sich das Selen, da bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird, in fein verteilter Form abscheidet. Erwärmt man die Lösung, um das Selen in eine leicht filtrierbare Form überzuführen, so löst sich infolge von Chlorbildung wieder ein Teil des Selens auf und geht bei der Bestimmung verloren.

3. Salz-salpetersaure Lösungen.

Für diese gilt dasselbe wie für salpetersaure Lösungen. Die bei der Abscheidung des Selens aus HNO_3-, bezw. $HNO_3 + HCl$-Lösungen vorhandenen Schwierigkeiten sind der Grund, weshalb alle in der Praxis angewendeten Verfahren die Salpetersäure zu entfernen suchen.

4. Schwefelsaure Lösungen.

Mit schwefelsauren Lösungen wurden die gleichen Versuche ausgeführt wie mit den salzsauren, wobei die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte erzielt wurden.

a) Mit schwefliger Säure als Fällungsreagens.

Angewendete Selenmenge: In allen Fällen 5 *ccm* der H_2SO_4-Lösung = 10 *mg*.

Gesamtvolumen: In allen Fällen mit $H_2SO_4 + H_2O$ auf 100 *ccm* aufgefüllt.

In der Lösung enthaltene Menge konz. H_2SO_4	Gefundene Selenmenge	Verlust an Selen	Verlust an Selen
ccm	*mg*	*mg*	%
2	4,0	6,0	60,0
5	8,5	1,5	15,0
10	10,0	—	—
20	10,0	—	—
30	10,0	—	—
40	10,0	—	—
50	8,4	1,6	16,0

[1]) Diese Ztschrft. **53**, 145 (1914).

b) Mit Hydrazinhydrat als Fällungsreagens.

Angewendete Selenmenge: In allen Fällen 5 *ccm* der H_2SO_4-Lösung = 10 *mg*.

Gesamtvolumen: In allen Fällen mit $H_2SO_4 + H_2O$ auf 100 *ccm* aufgefüllt.

In der Lösung enthaltene Menge konz. H_2SO_4	Gefundene Selenmenge	Verlust an Selen	Verlust an Selen
ccm	*mg*	*mg*	%
2	4,2	5,8	58,0
5	7,8	2,2	22,0
10	10,0	—	—
20	10,0	—	—
30	10,0	—	—
40	10,0	—	—
50	9,7	0,3	3,0

Diese Resultate zeigen, daß die Fällungsgrenzen des Selens in schwefelsaurer Lösung mit SO_2 als Fällungsreagens zwischen 10 und 40 Vol.-% konz. H_2SO_4 liegen. Dasselbe gilt auch für Hydrazinhydrat. Bei der Fällung mit Hydrazinhydrat ist zu langes Stehen zu vermeiden, weil sich in der schwefelsauren Lösung Krystalle von Hydrazinsulfat abscheiden, die schwer in Lösung gehen. Da die quantitative Abscheidung des Selens in schwefelsaurer Lösung langsamer als in Salzsäure vor sich geht, so ist es ratsam, der schwefelsauren Lösung jedesmal etwa 10 *ccm* konz. HCl zuzusetzen.

Unter Berücksichtigung der festgestellten Bedingungen für die quantitative Abscheidung des Selens haben wir nun in den empirisch hergestellten Lösungen den Se-Gehalt ermittelt. Nach der Analyse zeigten diese folgende Konzentrationen:

1. Salzsaure Lösung . . . . . 1,86 *mg* Se/*ccm*
2. Salpetersaure Lösung . . . 2,00 „ „
3. Schwefelsaure Lösung . . . 2,00 „ „

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, stimmt bei der salpeter- und schwefelsauren Lösung der ermittelte Se-Gehalt mit der eingewogenen Se-Menge überein. Dagegen sind bei der salzsauren Lösung Verluste aufgetreten, die auf Verflüchtigung zurückzuführen sind.

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen Selenverluste auftreten, wurden mit den drei hergestellten empirischen Lösungen sämtliche bei den oben beschriebenen Verfahren zur Anwendung kommenden Operationen in systematischen Versuchen ausgeführt.

Nach der Literatur ist die Flüchtigkeit des Selens beim Eindampfen und Trocknen von salz- und salpetersauren Lösungen von J. Meyer[1]) bereits eingehend behandelt worden. In Anlehnung an diese Arbeit, die das Verhalten von verhältnismäßig großen Selenmengen bei den verschiedenen Operationen zur Grundlage hat, haben wir unsere Versuche auf das Verhalten kleiner Selenmengen, wie sie in Kiesen vorkommen, beschränkt. Außer den salz- und salpetersauren Lösungen wurde auch die schwefelsaure Lösung in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

Im nachstehenden sind die Ergebnisse der verschiedenen Versuche besprochen.

I. Verhalten des Selens in salzsauren Lösungen.

1. Kochen auf der freien Flamme.

Die Kochversuche wurden über dem Bunsenbrenner im Erlenmeyerkolben mit konz. Salzsäure ausgeführt. Die verdampfende Säure wurde regelmäßig ergänzt, um das Volumen konstant zu erhalten.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* der HCl-Lösung = 9,3 *mg* Selen.

Kochdauer Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	8,0	1,3	14,0
2	7,3	2,0	21,5
3	6,8	2,5	26,9
4	5,0	4,3	46,3
5	4,0	5,3	57,0
6	3,5	5,8	62,3

Wie aus den Versuchsergebnissen zu erkennen ist, treten beim Kochen von salzsauren Selenlösungen recht erhebliche Selenverluste auf, die mit der Kochdauer zunehmen.

2. Kochen am Rückflußkühler.

Es war von Wichtigkeit, zu wissen, ob die beobachteten Verluste der salzsauren Selenlösungen bei Verwendung des Rückflußkühlers vermieden werden können. Wir haben daher die gleichen Versuche wie oben unter Verwendung des Rückflußkühlers ausgeführt. Da sich bereits nach 1stündigem Kochen im unteren Teil des Kühlerrohrs eine deutliche Selenabscheidung zeigte, so wurde zur Feststellung, ob Selen trotz der Kühlung verflüchtigt sei, das im Rohr befindliche Selen mit

[1]) a. a. O.

$HCl - H_2O_2$ abgelöst und mit der im Erlenmeyerkolben zurückgebliebenen Selenlösung vereinigt, das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch kurzes Kochen entfernt und das Selen bestimmt.

Das erhaltene Resultat ist folgendes:

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.	
Kochdauer . . . . . 3 Stunden am Rückflußkühler	
Gefundenes Selen	9,3 *mg*
Verlust an Selen	0 „
Verlust an Selen	0 %

Die Zahlen beweisen, daß salzsaure Selenlösungen bei Verwendung des Rückflußkühlers ohne Verlust gekocht werden können. Das sich verflüchtigende Selen wird dabei im unteren Teil des Kühlrohrs kondensiert: man kann es auf einfache Weise mit konz. HCl und H_2O_2 in den Kochkolben zurücklösen und das überschüssige H_2O_2 durch möglichst kurzes Kochen entfernen.

3. Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Es war nun weiter von Interesse, zu wissen, ob die Verflüchtigung des Selens in salzsauren Lösungen bei tropfenweiser Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd vermieden werden kann. Diese Versuche wurden im Erlenmeyerkolben ausgeführt unter Verwendung eines Tropftrichters, der in der Minute 5 Tropfen H_2O_2-Lösung abtropfen ließ. Zur Entfernung der letzten Spuren H_2O_2 wurde am Ende der Kochperiode noch kurze Zeit gekocht.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.	
Kochdauer . . . . . 3 Stunden	
Gefundene Selenmenge.	9,3 *mg*
Verlust an Selen	0 „
Verlust an Selen	0 %

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, treten bei ununterbrochener Zugabe von H_2O_2 keine Selenverluste auf. Allerdings kann es vorkommen, daß der Tropfrichter aussetzt. Dauert die Unterbrechung des H_2O_2-Zuflusses länger als 20 Minuten, so ist bereits die Gefahr eines Verlustes vorhanden. Aus diesem Grund dürfte es sich empfehlen, beim Kochen von H_2O_2-haltigen salzsauren Lösungen stets den Rückflußkühler zu verwenden.

4. Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne.

Wie oben gesagt, hat J. Meyer bereits auf die Selenverflüchtigung beim Eindampfen auf dem Wasserbad hingewiesen. Nach seinen Angaben steigt die Menge des verflüchtigten Selens mit der Anzahl der Eindampfungen. Diese Versuche haben wir nachgeprüft. Das Verdampfen wurde an dem Punkt unterbrochen, wo das Salzgemisch gerade trocken war.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.
Angewendete Säuremenge: Für jede Eindampfung 5 *ccm* konz. HCl.

Anzahl der Eindampfungen	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	3,8	5,5	59,1
2	2,5	6,8	73,1
3	0,4	8,9	95,7

Die Versuche bestätigen die Angaben von J. Meyer. Die Verflüchtigung des Selens beim Eindampfen salzsaurer Lösungen zur Trockne ist außerordentlich groß.

5. Trocknen bei 100° im Trockenschrank.

Bei zwei der oben angeführten Arbeitsverfahren wird der zur Trockne verdampfte Rückstand noch längere Zeit im Trockenschrank erhitzt. Zur Prüfung der Frage, ob bei dieser Operation auch Selenverluste auftreten, haben wir die nachfolgenden Versuche ausgeführt.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.

Trockenzeit Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %	Verlust beim Eindampfen %	Verlust beim Trocknen %
1	3,2	6,1	65,6	59,1	6,5
2	2,7	6,6	70,9	59,1	11,8
3	2,5	6,8	73,1	59,1	14,0

Wie aus den Daten zu ersehen ist, treten auch beim Trocknen eingedampfter, salzsaurer Selenlösungen nicht unmerkliche Verluste auf, die mit der Dauer des Trocknens sich steigern.

II. Verhalten des Selens in salpetersauren Lösungen.

Wir haben bereits oben darauf hingewiesen, daß die quantitative Bestimmung des Selens in salpetersauren Lösungen recht erhebliche Schwierigkeiten macht, weil stets eine mehrmalige Fällung erforderlich ist. Diese Schwierigkeit haben wir dadurch zu umgehen versucht, daß wir die Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt haben. In diesen schwefelsauren Lösungen konnte das Selen unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Fällungsgrenzen in H_2SO_4 leicht bestimmt werden. Die Frage, ob und welche Verluste beim Abrauchen der Salpetersäure mit H_2SO_4 auftreten, ist weiter unten besprochen.

1. Kochen auf der freien Flamme.

Da zum Auflösen von Kiesen auch Salpetersäure in Anwendung kommt, so war von Interesse, etwaige Selenverluste beim Kochen von salpetersauren Lösungen zu kennen. Die nachfolgenden Versuche geben darüber ein Bild:

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* Nitratlösung = 10,0 *mg* Selen.

Kochdauer	6 Stunden
Gefundene Selenmenge	10,0 *mg*
Verlust an Selen	0 „
Verlust an Selen	0 %.

Wie zu ersehen ist, treten beim Kochen von salpetersauren Selenlösungen keine Selenverluste auf.

2. Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne.

Wie J. Meyer in seiner Arbeit festgestellt hat, treten auch beim Eindampfen salpetersaurer Lösungen Verluste an Selen auf. Unsere Versuche bestätigen die von Meyer gemachten Beobachtungen, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

Angewendete Säuremenge: Für jede Eindampfung 5 *ccm* HNO_3 (konz.).

Anzahl der Eindampfungen	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	9,1	0,9	9,0
2	8,6	1,4	14,0
3	8,3	1,7	17,0

Die Verluste an Selen beim Eindampfen der salpetersauren Lösungen zur Trockne sind wesentlich geringer als bei den salzsauren, aber immerhin noch recht erheblich.

3. Trocknen bei 100° im Trockenschrank.

Beim Trocknen der eingedampften salpetersauren Lösungen während längerer Zeit wurden folgende Resultate erhalten:

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

Trockenzeit Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %	Verlust beim Eindampfen zur Trockne %	Verlust beim Trocknen %
1	8,0	2,0	20,0	9,0	11,0
2	7,4	2,6	26,0	9,0	17,0
3	7,0	3,0	30,0	9,0 (siehe oben)	21,0

III. Verhalten des Selens in salz-salpetersauren Lösungen.

Die gleichen Versuche, wie sie mit salzsauren und salpetersauren Lösungen ausgeführt wurden, haben wir auch mit salz- + salpetersauren (Königswasser-)Lösungen angestellt. Um die in der Praxis vorkommenden Mischungsverhältnisse der beiden Säuren zu erfassen, haben wir das Verhältnis der Säuren variiert.

1. Kochen auf der freien Flamme.

a) Säureverhältnis 1:1 ($HCl:HNO_3 = 1:1$).

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

Kochdauer Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	10,0	—	—
2	10,0	—	—
3	10,0	—	—
6	10,0	—	—

b) Säureverhältnis 2:1 ($HCl:HNO_3 = 2:1$).

Angewendete Selenmenge 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

Kochdauer Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	10,0	—	—
2	10,0	—	—
3	10,0	—	—
6	10,0	—	—

c) Säureverhältnis 1:2 ($HCl:HNO_3 = 1:2$).

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

Kochdauer Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	10,0	—	—
2	10,0	—	—
3	10,0	—	—
6	10,0	—	—

Die Versuchsreihen zeigen, daß beim Kochen von salz-salpetersauren Lösungen in den beschriebenen Mischungsverhältnissen keine Verluste auftreten.

2. Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne.

a) Bei Anwendung gleicher Säuremengen.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.

Angewendete Säuremenge 1:1: Für jede Eindampfung 10 *ccm*.

Anzahl der Eindampfungen	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	8,1	1,2	12,9
2	6,3	3,0	32,3
3	4,3	5,0	53,9
4	3,3	6,0	64,5
5	2,1	7,2	77,4

Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, daß auch beim Eindampfen von salz-salpetersauren Lösungen (1:1) große Selenverluste auftreten.

b) Bei Anwendung steigender Säuremengen.

Um festzustellen, ob die Menge der angewendeten Säure eine Rolle spielt, haben wir folgende Versuche ausgeführt:

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.

Anzahl der Eindampfungen: 1.

Angewendete Säuremenge (1:1) *ccm*	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
10	8,1	1,2	12,9
50	8,1	1,2	12,9
100	8,1	1,2	12,9
200	8,1	1,2	12,9

Wie zu erwarten war, ist die Menge der abzudampfenden Säure ohne Einfluß auf die Verflüchtigung des Selens. Die Verluste treten erst beim Eintrocknen der Salze ein.

3. Trocknen bei 100° im Trockenschrank.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 9,3 *mg*.

Trocken-zeit Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %	Verlust beim Eindampfen %	Verlust beim Trocknen %
1	7,8	1,5	16,1	12,9	3,2
2	7,0	2,3	24,7	12,9	11,8
3	6,4	2,9	31,2	12,9	18,3

Auch hier ist zu sehen, daß beim Trocknen der Abdampfrückstände von salz-salpetersauren Lösungen Selen verflüchtigt wird. wenn auch in etwas geringerem Maße, als beim Eindampfen zur Trockne.

4. Verhalten beim Eindampfen und Trocknen mit Sodazusatz.

Die Angaben in den oben beschriebenen Verfahren, daß durch Sodazusatz Selenverflüchtigungen vermieden werden könnten, hat uns veranlaßt, auch in dieser Richtung Versuche anzustellen.

a) Beim Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* der salzsauren Lösung = 9,3 *mg*.

Angewendete Säuremenge (1:1) . .	20 *ccm*
Angewendete Sodamenge	2 *g* (wasserfrei)
Gefundenes Selen	8,3 *mg*
Verlust an Selen	1,0 *mg*
Verlust an Selen	10,8 %.

b) Beim Trocknen des Eindampfrückstandes bei 100° im Trockenschrank.

Angewendete Selenmenge	5 *ccm* = 9,3 *mg*
Angewendete Säuremenge (1:1)	20 *ccm*
Angewendete Sodamenge	2 *g*
Trockenzeit	1 Stunde
Gefundenes Selen	7,9 *mg*
Verlust an Selen	1,4 *mg*
Verlust an Selen	15,1 %
Verlust beim Eindampfen zur Trockne	10,8 %
Verlust beim Trocknen	4,3 %.

Aus den Daten ist zu erkennen, daß auch bei Zusatz von Soda Selenverluste auftreten. Diese sind allerdings etwas geringer, als die ohne Sodazusatz festgestellten.

IV. Verhalten des Selens in schwefelsauren Lösungen.

Die Schwierigkeit, Selen in salpetersauren und Königswasserlösungen quantitativ zu fällen, veranlaßte uns, die Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu entfernen. Die folgenden Versuche zeigen, daß beim Abrauchen von salz-salpetersauren Lösungen mit Schwefelsäure keine Selenverluste zu befürchten sind. Die Selenlösung wurde bis zum deutlichen Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt. Es wurden die drei gleichen Säureverhältnisse gewählt wie oben.

Angewendete Selenmenge: 5 *ccm* = 10,0 *mg*.

a) Angewendete Säuremenge: 100 *ccm* $HCl + HNO_3$ (1:1) und 15 *ccm* H_2SO_4 (konz.).

Gefundenes Selen	10,0 *mg*
Verlust an Selen	0 *mg*
Verlust an Selen	0 %.

b) Angewendete Säuremenge: 100 *ccm* HCl + HNO_3 (1:2) und 15 *ccm* H_2SO_4 (konz.).

Gefundenes Selen	10,0 *mg*
Verlust an Selen	0 *mg*
Verlust an Selen	0 %.

c) Angewendete Säuremenge: 100 *ccm* HCl + HNO_3 (2:1) und 15 *ccm* H_2SO_4 (konz.).

Gefundenes Selen	10,0 *mg*
Verlust an Selen	0 *mg*
Verlust an Selen	0 %

Eine weitergehende Prüfung, wie Eindampfen, Trocknen usw. erübrigte sich hier, da mit dem Abrauchen der Salpetersäure die Bedingungen für eine einwandfreie Fällung des Selens gegeben waren. Es wurden lediglich noch zwei Versuche ausgeführt, die das Verhalten des Selens bei längerem Abrauchen mit Schwefelsäure zeigen sollten.

Angewendete Selenmenge: 10,0 *ccm* = 20,0 *mg*.

Angewendete Säuremenge: 50 *ccm* H_2SO_4 (konz.).

Abrauchdauer Stunden	Gefundenes Selen *mg*	Verlust an Selen *mg*	Verlust an Selen %
1	20,0	—	—
2	19,2	0,8	4,0
3	18,0	2,0	10,0

Diese letzten Daten zeigen, daß 1 Stunde ohne Gefahr einer Verflüchtigung des Selens mit H_2SO_4 abgeraucht werden kann. Bei zwei- und mehrstündigem Abrauchen treten allerdings auch Selenverluste auf. Indessen ist dies aber nicht von großer Bedeutung, da in der Praxis wohl kaum solch langes Abrauchen in Frage kommt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Flüchtigkeit des Selens in:	HCl	HNO_3	HNO_3 + HCl-Lösung:
1. bei 6stündigem Kochen:	62%	0	0
2. bei 3maligem Eindampfen:	96%	17%	54%
3. bei 3stündigem Trocknen:	14%	21%	18%

Wie aus der vorliegenden Tabelle hervorgeht, treten bei den einzelnen Operationen verschieden große Selenverluste auf. Beim Kochen verflüchtigt sich das Selen in der salzsauren Lösung sehr stark, während in den salpetersauren und salpeter-salzsauren Lösungen kein Selen verloren geht. Das Verhalten der letzteren Lösungen hat seine Ursache darin, daß Selen nicht reduziert wird, so lange oxydierende Agenzien

vorhanden sind und so lange die Selensalze in Lösung, bezw. in feuchter Form vorliegen. Anders ist das Verhalten des Selens beim Eindampfen zur Trockne. Hier tritt eigenartigerweise auch in der salpetersauren und in den Königswasserlösungen Verflüchtigung ein, und zwar nach unseren Beobachtungen in dem Augenblick, wo die Salze trocken werden. Vermutlich wird bei diesem Vorgang ein Teil des Selens reduziert, weil das trockne Nitrat bei der Temperatur von 100° nur noch schwach oxydierende Eigenschaften besitzt. Der verhältnismäßig große Verlust an Selen beim Eintrocknen der Königswasserlösungen gegenüber dem Verhalten der HNO_3-Lösungen ist damit zu erklären, daß das vorhandene Chlorid stärker reduziert wird als das Nitrat. Die Verluste beim weiteren Erhitzen der trocknen Salze im Trockenschrank bei 100° hängen wahrscheinlich mit dem Verschwinden der letzten Spuren Wasser zusammen.

Besprechung der Fehlerquellen bei den verschiedenen Verfahren.

1. Bei dem Verfahren von Grabe und Petrén treten nach unseren Feststellungen Selenverluste auf: beim Eindampfen zur Trockne, beim Erhitzen des Rückstandes bei 100—105° und schließlich beim wiederholten Eindampfen mit HCl bis zur Entfernung des Chlors. Wenn auch durch den Zusatz von Soda die Verflüchtigung des Selens etwas zurückgedrängt wird, so kann doch bei diesem Verfahren mit den verschiedenen, die Verflüchtigung des Selens fördernden Operationen eine quantitative Erfassung des im Kies enthaltenen Selens nicht erwartet werden.

2. Das Verfahren von Klason und Mellquist verwendet $HCl + KClO_3$ zum Lösen. Da $KClO_3$ als oxydierendes Agens wirkt, so tritt beim Lösen des Kieses kein Selenverlust auf. Das Verfahren vermeidet alle die Verflüchtigung des Selens verursachenden Operationen. Um so auffallender ist es, daß gerade bei diesem Verfahren so weit auseinander liegende Werte gefunden wurden. Die Ursache für diese Differenzen liegt nach unseren Prüfungen darin, daß der Aufschluß des Kieses mit $HCl + KClO_3$ außerordentlich schwer vor sich geht und von Zufälligkeiten abzuhängen scheint, die wir noch nicht ganz aufklären konnten. Grundbedingung für einen vollkommenen Aufschluß ist höchste Feinheit des Materials. Aber auch dann ist es uns nicht immer gelungen, das vorhandene Selen ganz zu erfassen, wie die obigen Analysen zeigen. Bei dem Versuch, an Stelle von $KClO_3$ das handlichere Wasserstoffsuperoxyd zum Lösen zu verwenden, traten dieselben Schwierigkeiten wie bei $KClO_3$ auf.

3. Das Verfahren von Max Schmidt lehnt sich an das Verfahren von Grabe und Petrén an, vermeidet aber das mehrmalige Eindampfen mit Salzsäure. Dadurch sind die Selenverluste nicht so hoch wie bei dem Verfahren von Grabe und Petrén.

4. Bei dem von der Kiesindustrie verwendeten Verfahren sind fast die gleichen Fehlerquellen vorhanden wie bei dem Verfahren von Grabe und Petrén.

Auf Grund der ausgeführten Versuche und der gemachten Erfahrungen haben wir das im nachfolgenden beschriebene Verfahren ausgearbeitet:

20 *g* des zerkleinerten Kieses werden in einem hohen Becherglas mit 125 *ccm* konz. HNO_3 — unter portionsweiser Zugabe — während etwa 10 Minuten kalt gelöst. Die Lösung wird aufgekocht, die Flamme entfernt: in die siedend heiße Lösung werden 60 *ccm* konz. Schwefelsäure gegeben, wobei die Flüssigkeit unter Abscheidung von Salzen erstarrt. Das Becherglas wird auf das heiße Sandbad gebracht und der Inhalt bis zum deutlichen Auftreten von SO_3-Dämpfen abgeraucht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf ein Volumen von 300 *ccm*, gibt in die heiße Lösung 20 *ccm* konz. Salzsäure und kocht auf, wobei die Salze in Lösung gehen. Nach weiterem Verdünnen mit heißem Wasser auf 400 *ccm* filtriert man die Gangart ab. In das auf 60° erwärmte Filtrat leitet man 10 Minuten lang SO_2 ein, setzt noch 3 *ccm* einer 10%igen Lösung von Hydrazinhydrat zu und läßt bis zum Erkalten der Lösung stehen. Dann filtriert man das noch unreine Selen durch ein Blaubandfilter ab, bringt Filter + Selen in einen kleinen Erlenmeyerkolben und löst das letztere mit 10 *ccm* HCl und 5 Tropfen konz. Salpetersäure unter Schütteln bis zur Zerfaserung des Filters bei Wasserbadtemperatur auf. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert durch ein qual. Filter und fällt im Filtrat das Selen mit 2 *ccm* 10%iger Hydrazinhydrat-Lösung. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man das so gereinigte Selen auf einen gewogenen Porzellanfiltertiegel A2 ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 105° während ½ Stunde und wägt nach dem Erkalten.

Der nach dieser Methode in dem geprüften Kies erhaltene Selenwert beträgt 0,006%. Im Vergleich zu den bei den bisherigen Verfahren erhaltenen Werten (siehe S. 307) ist dieser der höchste, was auch durch die Übereinstimmung der mehrfach ausgeführten Analysen bestätigt wird.

Die Analyse kann bei Innehaltung der Vorschrift an einem Tag ausgeführt werden. Von Wichtigkeit ist dabei, mit Rücksicht auf die geringe Selenmenge, nicht länger abzurauchen als unumgänglich nötig.

Zusammenfassung.

A. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Fehlerquellen aufzufinden, die bei den verschiedenen, in der Praxis zur Anwendung kommenden Verfahren zur Bestimmung von Selen in Schwefelkiesen vorhanden sind. Es hat sich gezeigt, daß bei folgenden Operationen Selenverluste auftreten.

1. Beim Kochen mit Salzsäure.

2. Beim Eindampfen von salzsauren, salpetersauren und Königswasserlösungen zur Trockne.

3. Beim Trocknen dieser drei Lösungsrückstände im Trockenschrank.

B. Die Schwierigkeiten, die bei der Abscheidung von Selen aus salpetersauren und Königswasserlösungen bestehen, haben wir durch Abrauchen mit Schwefelsäure umgangen; aus den so erhaltenen Lösungen geht die Selenfällung glatt vor sich.

C. Im Anschluß an diese Untersuchungen haben wir ein neues Verfahren zur raschen und sicheren Bestimmung von Selen in Kiesen ausgearbeitet, das die bisherigen Fehlerquellen vermeidet.

Ich möchte an dieser Stelle dem Direktor unserer Anstalt, Herrn Prof. Dr. Gronover, für die Förderung dieser Arbeit verbindlichst danken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Eitner für die gegebenen Vorschläge und Anregungen.

Über den Nachweis kleinster Arsenmengen nach Gutzeit[1]).

Von

G. Lockemann und **B. Fr. v. Bülow.**

Aus der Chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.

[Eingegangen am 21. Juli 1933.]

Das von James Marsh (1)[2]) 1836 angegebene Verfahren zum Nachweis kleiner Arsenmengen ist in der von Justus Liebig (2) vorgeschlagenen Form (Glühröhre) nicht nur das älteste, sondern nach Ausschaltung mehrerer Versuchsfehler (14) auch das empfindlichste und zuverlässigste.

An Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung wird es aber durch das über 40 Jahre später (1879) eingeführte Verfahren von H. W. Gutzeit (5) übertroffen, der die durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf überschüssiges Silbernitrat bewirkte Reaktion (a) benutzte:

(a) . . . $H_3As + 6\,AgNO_3 = Ag_3As \,.\, 3AgNO_3 + 3HNO_3$.

Hierbei bildet sich eine Doppelverbindung Arsensilber-Silbernitrat von citronengelber Farbe. Gutzeit verwendete ein Stückchen Fließpapier, das mit einer starken Silbernitratlösung (50%ig) getränkt, der Einwirkung der aus Schwefelsäure und Zink in der zu untersuchenden Lösung entwickelten Gase ausgesetzt wird; dabei tritt auf dem weißen

[1]) Vorgetragen von G. Lockemann auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Würzburg am 9. Juni 1933.

[2]) Die Zitate befinden sich am Schluß der Abhandlung, S. 329.

Untergrund des Papiers die gelbe Färbung deutlich hervor. Diese gelbe Doppelverbindung wird jedoch sowohl durch überschüssigen Arsenwasserstoff unter Bildung von schwarzem Arsensilber (b), wie auch durch Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber (c) wieder zerlegt:

(b) . . . $H_3As + Ag_3As \,.\, 3\,AgNO_3 = 2\,Ag_3As + 3\,HNO_3$

(c) . . $3\,H_2O + Ag_3As \,.\, 3\,AgNO_3 = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 3\,HNO_3$.

Hieraus geht schon hervor, daß ein Zustandekommen der charakteristischen, gelben Doppelverbindung durch zwei Umstände bedingt ist: 1. durch Anwesenheit eines genügenden Überschusses von Silbernitrat, 2. durch Abwesenheit von überschüssigem Wasser. Beim Einwirken von Arsenwasserstoff auf verdünntere Silbernitratlösung verläuft die von R. Otto (6), von Th. Poleck und K. Thümmel (7), sowie von H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt (17) untersuchte Reaktion nicht einheitlich, sondern je nach Mengenverhältnis und Verdünnungsgrad verschieden.

Die Gutzeitsche Arsenprobe wird in der Praxis meistens in der von Eidenbenz (25) vorgeschlagenen Form ausgeführt, die darin besteht, daß man ein Stückchen festes Silbernitrat auf die mit Wasser angefeuchtete Fließpapierkappe legt.

In der ursprünglichen Form ist diese Gutzeitsche Reaktion dann unter Anwendung einer 50%igen Silbernitratlösung von F. P. Treadwell und Comment (26) bereits zur colorimetrischen, quantitativen Bestimmung des Arsens vorgeschlagen worden.

Fußend auf der von H. Rose (3) gemachten Beobachtung der Gelbbraunfärbung von Quecksilberchlorid durch Arsenwasserstoff, die später von Mayençon und Bergeret (4) bestätigt wurde, machte F. A. Flückiger (9) 1889 den Vorschlag, in der Gutzeitschen Arsenprobe das Silbernitrat durch Quecksilberchlorid zu ersetzen. Dadurch wurde allerdings die Schärfe des Nachweises etwas beeinträchtigt (von $^1/_{1000}\,mg$ auf $^1/_{500}\,mg$ arsenige Säure, entsprechend von 0,00075 auf 0,0015 *mg* Arsen), jedoch der Vorteil erreicht, die Reaktion von unerwünschten Nebenwirkungen durch Licht und Wasser unabhängiger zu machen. P. Lohmann (12) hat dann dies Nachweisverfahren weiter geprüft und besonders seine Brauchbarkeit bei gleichzeitiger Gegenwart von Antimon hervorgehoben. F. Hefti (18) verwendete dieses Quecksilberchloridverfahren auch zur quantitativen Arsenbestimmung, indem er die Größe der auf weißem Papieruntergrund entstehenden Flecke zur Schätzung der Arsenmenge benutzte. Ungefähr gleichzeitig wurde von den Amerikanern C. R. Sanger und O. F. Black (19) ein ähnlicher Vorschlag gemacht; sie tränkten schmale Papierstreifen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung, ließen hierauf die entwickelten Gase einwirken und benutzten die Ausdehnung und Tönung der gelbbraunen Farbe auf den Streifen zur quantitativen Bestimmung.

H. Smith (20) empfahl dann an Stelle des Quecksilberchlorids das Quecksilberbromid, da J. A. Goode und F. M. Perkin (16) gefunden hatten, daß dieses Salz das empfindlichere sei, und daß die mit Arsen entstehenden farbigen Verbindungen haltbarer seien. Das Verfahren wurde später in der von Smith vorgeschlagenen Form von K. Beck und E. Merres (23) im Kaiserl. Gesundheitsamt nachgeprüft und für colorimetrische Arsenbestimmungen innerhalb der Grenzen von 0,002—0,040 *mg* Arsen brauchbar gefunden. In den letzten Jahren sind von A. Splittgerber und E. Nolte (32), von W. Deckert (33), sowie von H. Schröder und W. Lühr (34) einige weitere Abänderungsvorschläge für das Verfahren gemacht worden.

Bei allen Arbeiten zur Verbesserung des Verfahrens werden zwei Ziele verfolgt: Einmal die Verbesserung der Apparatur zur Ausmerzung von Fehlern und zur Erhöhung der Genauigkeit der Ergebnisanzeige, zum andern die Verwendung des höchstempfindlichen Salzes und seiner geeignetsten Konzentration zum Arsennachweis. In erster Beziehung macht besonders das mögliche Auftreten von Schwefelwasserstoff Schwierigkeiten, der mehr unter Anwendung von Quecksilber- als von Silbersalzen bei der Farbähnlichkeit der beiden Quecksilberverbindungen zu Verwechslungen führen kann. Bei dem Vorschlag, den Schwefelwasserstoff mit flüssigem oder auf Fließpapier feucht oder trocken niedergeschlagenen Bleiacetat abzufangen, wurde ebenso wie bei dem Gedanken der Trocknung des Wasserstoff-Arsenwasserstoffgemisches vor Auftreffen auf das Reagenspapier durch Watte, Glaswolle oder Fließpapier nicht genügend mit der schon von G. Lockemann (13, 15) gefundenen Tatsache der hierdurch bedingten vorzeitigen Zersetzung von Teilen des Arsenwasserstoffs gerechnet. Wenn E. Polenske (10) bei der Verwendung von Bleiacetat ebenso wie B. Kühn und O. Saeger (11) und später K. Beck und E. Merres (23) etwas derartiges nicht beobachteten, so liegt das wohl an der Versuchsanordnung.

Die längere Haltbarkeit der mit Quecksilberbromid und mehr noch der mit Quecksilberchlorid hergestellten gelbbraunen Arsenquecksilberfärbungen konnte man nur auf Kosten der Empfindlichkeit des Nachweises erhalten, die hier nur bis 2 *mmg*[1]) Arsen — gegen 1 *mmg* bei Gutzeit — herunterging. Außerdem wurden immer wieder Klagen über die Schwankungen der Wertanzeige bei der Streifenmethode laut, die sogar zur Erfindung einer Hilfsapparatur zum Schneiden exakter Streifen durch E. L. Green (27) führten. Ähnliche Verbesserungen für das ursprüngliche Gutzeitsche Verfahren wurden unter anderen von J. R. Stubbs (28), J. White (29) und A. Scott-Dodd (30) gemacht.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde von E. Fleury (8) und von F. Martin und J. Pien (31) wieder die Benutzung der Silbersalze

[1]) 1 *mmg* = $^1/_{1000}$ *mg*.

anstatt der Quecksilbersalze vorgeschlagen. Es wird aber auch wiederholt auf die fehlerhaften schwarzen Flecken im citronengelben Arsensilberfleck bei Benutzung von verdünnter Silbersalzlösung aufmerksam gemacht, so z. B. von W. J. Dilling (21) bei einer Besprechung des in Amerika viel angewendeten „Fleitmann Test". Es sei hier kurz noch auf einen Nachweis von L. Moreau und E. Vinet (22) hingewiesen, die in einer besonderen Apparatur durch Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf verdünnte Silbernitratlösung das Silber als Ring in einem Glasrohr abscheiden und mit Vergleichsringen die Arsenmenge bestimmen.

Eigene Versuche.

Wir haben zunächst Versuche mit den verschiedensten Konzentrationen der Silbernitratlösung gemacht — 1 Gewichtsteil Silbernitrat auf 3, 2, $1\frac{1}{2}$, 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ Gewichtsteile destilliertes Wasser: es zeigte sich, daß bei dem letzten Verhältnis 3:1 das Silbernitrat nur in der Wärme dauernd löslich war, daß man mit dem Verhältnis 2:1 stets einen guten gelben Fleck erhielt, daß bei geringeren Konzentrationen mit steigendem Wasseranteil die Zahl der schwarzen Silber- und Arsensilberflecken wuchs. Es kommt für eine einwandfreie Durchführung des Arsennachweises mit Silbernitrat daher nur das Verhältnis von zwei Gewichtsteilen Silbernitrat zu einem Gewichtsteil destilliertem Wasser in der Lösung in Frage.

Eine weitere Frage ist die Verhütung der Befeuchtung des mit Silbernitrat getränkten Fließpapieres mit Flüssigkeit, die durch das aufsteigende Wasserstoff-Arsenwasserstoffgemisch in Tröpfchen mit hochgerissen wird. Ein Auffangen mit Watte, Glaswolle oder Fließpapier hat, wie schon erwähnt, gleichzeitig bis zu einem gewissen Grad ein Zersetzen des zu bestimmenden Arsenwasserstoffs zur Folge. Das gleiche gilt auch für die Durchleitung des Gasgemisches durch Waschflüssigkeiten — etwa alkalische Javellesche Lauge wie bei Martin und Pien (31). Wie wir bei Versuchen mit zwischengeschalteter konz. Natriumchloridlösung feststellen konnten, wird eine solche an und für sich unschädliche Waschflüssigkeit jedoch selbst stark durch die Gase mitgerissen, was natürlich sehr störend wirkt.

Wir versuchten nun einen anderen Weg, durch Verlängerung und besondere Formung des leeren, durchstrichenen Raumes diese unerwünschten Flüssigkeitströpfchen unschädlich zu machen. Nach mehreren Versuchen mit gekrümmten und anders geformten Apparaturen wurde hierfür das alte Allihnsche Rohr ohne jegliche Füllung als am geeignetsten erkannt, das durch die Erweiterung in Kugel und Rohr nach dem engen Eingangsrohr und durch seine Höhe die Flüssigkeitströpfchen vor Auftreffen auf das aufgespannte Reagenspapier absinken und in das Entwicklungsgefäß zurückfließen läßt. Für unsere Reihenversuche — bis zu 20 Apparate gleichzeitig — haben wir solche Röhren

verwendet mit 18 *mm* lichter oberer Weite, 60 *mm* oberer Rohrlänge, etwa 26 *mm* Kugeldurchmesser und unterem, nicht zu engen (5 *mm* lichte Weite) Endrohr, das am unteren Ende schräg abgeschliffen war, damit die zurückfließende Flüssigkeit das Rohr nicht verschließt, sondern tropfenweise abfallen kann (s. Abbildung).

Zur Bestimmung kleinster Arsenmengen (2 bis 0,1 *mmg* Arsen) verwendet man entsprechend kleinere Reaktionsflächen, indem man in die obere Öffnung des Allihnschen Rohres einen durchbohrten Stopfen mit einer 40 *mm* langen Glasröhre von 5 *mm* lichter Weite einsetzt, die dann, in gleicher Weise wie das Allihnsche Rohr, selbst mit einem entsprechend kleineren Stück Fließpapier verschlossen wird. Die Benutzung einer längeren, engen Röhre an Stelle des Allihnschen Rohres würde aus dem Grund unzweckmäßig sein, weil dadurch das Absetzen der mitgerissenen Wassertröpfchen behindert würde; denn in dem Allihnschen Rohr setzen sich die Wassertröpfchen bei dem etwa 12mal größeren Querschnitt und bei der dadurch auf etwa $^1/_{12}$ verminderten Strömungsgeschwindigkeit natürlich viel besser ab (s. Abb. 32).

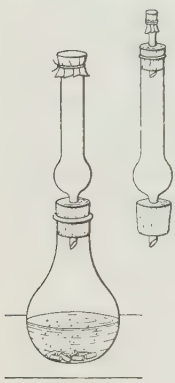


Abb. 32.

Erforderliche Chemikalien:

1. Zink, in Stangen, 4 *mm*, chem. rein, z. A., für forensische Zwecke (in Stückchen von 5—10 *mm* Länge mit vernickelten Flachzangen zerbrochen, nicht mit der Hand anfassen!).

2. Kupfersulfat, z. A. ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$), 0,5%ige Lösung.

3. Schwefelsäure (D 1,84) Kahlbaum, z. A., 8 n-Lösung (223 *ccm* konz. H_2SO_4 mit destilliertem Wasser auf 1 Liter auffüllen.

4. Arsenlösung, 1 *mmg* As in 1 *ccm*.

5. Silbernitrat, kryst., D. A. B. VI, wäßrige Lösung von 66 Gewichtsprozent (braune Flasche).

6. Filtrierpapierscheiben, ∅ 5,5 *cm*, weiß, nicht gemustert.

Erforderliche Gerätschaften.

7. 2 vernickelte Flachzangen zum Zerbrechen der Zinkstangen.

8. 1 Pinzette zum Einlegen der Zinkstückchen.

9. 1 Porzellanschale, ∅ 7—9 *cm*, zum Verkupfern des Zinks.

10. Kolben (100 *ccm*).

11. Allihnsche Rohre, unten schräg abgeschliffen, mit passenden Korkstopfen für die 100 *ccm*-Kolben.

12. Glasrohr, 40 *mm* lang (5 *mm* lichte Weite), mit passendem Stopfen für die Allihnschen Rohre.

13. Gummibänder.
14. 1 Meßcylinder (25 *ccm*).
15. Pipetten (1, 2, 5, 10, 20 *ccm*).

Ausführung der Gutzeitschen Arsenprobe.

Es wird vorausgesetzt, daß eine geeignete Lösung für die Prüfung auf Arsen vorhanden ist, die ohne weiteres für die Gutzeitsche Probe benutzt werden kann. Nähere Angaben über die Herstellung solcher Lösungen finden sich in G. Lockemanns Aschenanalyse (24). Bei dem Arsennachweis an Ort und Stelle mit unbehandelten Flüssigkeiten ist zu beachten, daß die Gegenwart von Carbonaten, Nitraten, Nitriten, Sulfiden und von bestimmten organischen Verbindungen (u. a. höheren Alkoholen und besonders Diphenylgruppen) die Entwicklung von Arsenwasserstoff erschweren oder ganz verhindern kann.

Vorprüfung und Vorbehandlung der Untersuchungslösung.

Da die zu untersuchende Lösung oder das zu untersuchende Wasser manchmal gewisse Bestandteile enthalten kann, die für den Arsennachweis schädlich sind, muß man zunächst eine Probe im Reagensglas einer Vorprüfung unterziehen. Hierbei wird festgestellt, ob bei Säurezusatz sich Gase entwickeln, von denen besonders Kohlendioxyd, Stickoxyde und Schwefelwasserstoff in Betracht kommen. Sollte dies der Fall sein, so ist zunächst die gesamte Untersuchungsflüssigkeit in einem größeren Kolben nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure so lange über der Flamme gelinde zu erhitzen, bis der letzte Rest der entwickelten Gase vertrieben ist. Bei einer Untersuchung im Freien, wo ein Erhitzen über der Flamme nicht möglich ist, kann man sich in der Weise helfen, daß man die Untersuchungsprobe zunächst mit konz. Schwefelsäure versetzt (20—25 *ccm* auf 100 *ccm* Wasser); durch die dabei entwickelte Wärme wird annähernd derselbe Zweck erreicht. Bevor man dabei die eigentliche Prüfung ausführt, muß man die Untersuchungslösung freilich erst ungefähr auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.

Prüfung auf den Arsengehalt.

Die für die Untersuchung bestimmte Lösung füllt man zweckmäßig auf eine runde Zahl (etwa 50—100, am besten 60) *ccm* auf. Bei Wasseruntersuchungen im Freien nimmt man zuerst 100 *ccm*.

Von der Lösung bringt man, wenn keine weiteren Anhaltspunkte über den Arsengehalt vorliegen, zunächst nur einen Teil — etwa $^1/_4$ — jedoch nicht über 50 *ccm* in das Entwicklungsgefäß (Kolben). Handelt es sich um eine nur schwach saure Lösung, so werden zunächst 10—20 *ccm* der 8 n-Schwefelsäure hinzugefügt; bei stärker sauren Lösungen nimmt man so viel Schwefelsäure, daß das Gemisch etwa 4—5 n (17,5—21,3 % H_2SO_4) ist.

Die obere Öffnung des Allihnschen Rohres wird mit einem Papierfilter bedeckt, dessen überstehender Rand unter gleichmäßiger Faltung nach unten gebogen und mit einem mehrfach herumgeschlungenen Gummiband zusammengehalten wird. Nachdem die runde, obere Papierfläche mit 6—8 Tropfen Silbernitratlösung (66%ig) getränkt ist, bringt man mit Hilfe einer Pinzette 8 Stückchen verkupferten Zinks[1]) in den Kolben und setzt sogleich das fertig hergerichtete Rohr auf (s. Abb. 32, S. 326). Es ist darauf zu achten, daß das mit Silbernitrat befeuchtete Papier nicht mit der Hand berührt wird, weil dadurch schwarze Flecken entstehen. Auf Zusatz der Zinkstückchen tritt sogleich eine Gasentwicklung ein, die sich allmählich verstärkt oder, falls sie zu schwach bleibt, durch nachträglichen Zusatz von etwas 8n-Schwefelsäure weiter verstärkt werden kann. Bei Gegenwart von Arsen wird die mit Silbernitrat getränkte Stelle des Papiers auf der Unterseite beginnend mehr oder weniger citronengelb gefärbt. Nachdem die Gasentwicklung 45 Minuten in Gang gewesen ist, nimmt man das Filterpapier herunter, um die entstandene Färbung auf der Unterseite mit gleichartigen stets frisch hergestellten Normalfärbungen von verschiedener Stärke (0,2, 0,5, 1,0, 3, 5, 10 und 15 *mmg* Arsen) zu vergleichen und danach den Arsengehalt zu schätzen. Bei sehr großen Arsenmengen, etwa von 40—50 *mmg* ab, wird der gelbe Fleck zuerst an der Unterseite des Papieres allmählich dunkel gefärbt, weil sich aus dem gelben Doppelsalz das schwarze Arsensilber bildet.

Von jeder Untersuchungslösung sind wenigstens zwei, und zwar verschieden große Probemengen zu prüfen. Es wird auf Grund der ersten Prüfung die Menge der Untersuchungslösung so gewählt, daß die gefundenen Arsenmengen dann möglichst zwischen 3 und 15 *mmg* liegen, da sich größere sowohl wie kleinere Mengen weniger gut schätzen lassen.

Bei Mengen unter 2 *mmg* Arsen ist es zweckmäßig, auf das Allihnsche Rohr mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens ein Glasrohr von etwa 40 *mm* Länge und 5 *mm* lichter Weite aufzusetzen und dessen obere Öffnung in derselben Weise mit einem entsprechend kleineren Stückchen Filterpapier zu verschließen, das mit 1 Tropfen Silbernitratlösung befeuchtet wird. Bei dieser Versuchsanordnung wird durch die Verkleinerung der Reaktionsfläche auf etwa $^1/_{12}$ die gelbe Farbe des Reaktionsproduktes verstärkt.

Unser Verfahren erlaubt mit der normalen Apparatur Schätzungen zwischen 1 und 20 *mmg*, mit dem Aufsatzrohr zwischen 0,1 und 2 *mmg*

[1]) Das Stangenzink wird mit den vernickelten Flachzangen in Stückchen von 5—10 *mm* in die Porzellanschale gebrochen, dort mit 0,5%iger Kupfersulfatlösung übergossen, hin- und hergeschüttelt und dann mit destilliertem Wasser mehrfach abgespült.

Arsen. Es wird hierdurch die Empfindlichkeit des Marsh-Liebig-Nachweises erreicht.

Die durch Schätzung bei den einzelnen Prüfungen gefundenen Mengen Arsen sind jeweilig auf die Menge der Gesamtuntersuchungslösung umzurechnen, der aus den so gefundenen Zahlen berechnete Mittelwert ergibt den Arsengehalt.

Sollte man bei einer beendeten Prüfung nicht völlig sicher sein, ob der entstandene gelbe Fleck Arsensilber ist, so befeuchte man ihn mit nur 1 Tropfen Wasser: bei Arsensilber entsteht ein brauner Fleck in Größe des Wassertropfens, der sich sehr langsam ausbreitet, bei Schwefelsilber färbt sich die ganze Fläche sogleich grünlich.

Nach einer uns zugegangenen und von uns als richtig befundenen Mitteilung ist der citronengelbe Arsensilberfleck, der sich beim Liegen an der Luft ohne Berührung etwa 2 Tage hält, beim Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre (in braunem Glasgefäß) längere Zeit (beobachtet bis 3 Wochen) haltbar.

Zusammenfassung.

Das Gutzeitsche Verfahren zum Nachweis kleiner Arsenmengen wird in seiner ursprünglichen Form durch gewisse Änderungen in der Versuchsanordnung unter Anwendung einer wäßrigen Silbernitratlösung von 66 Gewichtsprozent wieder brauchbar gemacht. Dabei wird die Empfindlichkeit bis zum Nachweis von ein zehnmillionstel Gramm Arsen gesteigert.

Das Verfahren ist besonders geeignet zur Anwendung unter einfachsten Verhältnissen, sowie für größere Reihenversuche.

Schrifttum

(zeitlich geordnet).

1. J. Marsh, Edinbourgh New Phil. Journ. **21**, 229 (1836).

2. J. Liebig, Ann. der Pharm. **23**, 207 (1837).

3. H. Rose, Pogg. Ann. **51**, 423 (1840).

4. Mayençon und Bergeret, Compt. rend. **79**, 118 (1874); vergl. diese Ztschrft. **14**, 95 (1875).

5. H. W. Gutzeit, Pharm. Ztg. **24**, 236 (1879); vergl. diese Ztschrft. **46**, 680 (1907).

6. R. Otto, Arch. der Pharm. **221**, 583 (1883); vergl. diese Ztschrft. **23**, 104 (1884).

7. Th. Poleck und K. Thümmel, Arch. der Pharm. **222**, 1 (1884); vergl. diese Ztschrft. **30**, 114 (1891).

8. E. Fleury, Journ. de Pharm. et de Chim. **13**, 385 (1886).

9. F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. **227**, 1 (1889); vergl. diese Ztschrft. **30**, 113 (1891).

10. E. Polenske, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **5**, 365 (1889).

11. B. Kühn und O. Saeger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 1798 (1890); vergl. diese Ztschrft. **39**, 667 (1900).

12. P. Lohmann, Pharm. Ztg. **36**, 748 u. 756 (1891); vergl. diese Ztschrft. **31**, 361 (1892).

13. G. Lockemann, Habilitationsschrift, Leipzig 1904.

14. G. Lockemann, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 416 (1905); vergl. diese Ztschrft. **45**, 767 (1906); **46**, 209 (1907).

15. G. Lockemann, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 491 (1905); vergl. diese Ztschrft. **78**, 17 (1928).

16. J. A. Goode und F. M. Perkin, Journ. Soc. Chem. Ind. London, Sect. **25**, 607 (1906).

17. H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt, diese Ztschrft. **46**, 671 (1907).

18. F. Hefti, Dissertation, Zürich 1907; vergl. diese Ztschrft. **67**, 159 (1925/26).

19. C. R. Sanger und O. F. Black, Proc. Am. Acad. Nr. 8 (1907); vergl. diese Ztschrft. **51**, 792 (1912).

20. H. Smith, United States Departement of Agriculture Bureau of Chemistry, Circular **102**, 5 (1907); vergl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923).

21. W. J. Dilling, Pharmaceutical Journ. **33**, 811 (1911); vergl. diese Ztschrft. **53**, 728 (1914).

22. L. Moreau und E. Vinet, Compt. rend. **158**, 869 (1913); vergl. diese Ztschrft. **60**, 138 (1921).

23. K. Beck und E. Merres, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **50**, 38 (1917); vergl. diese Ztschrft. **63**, 479 (1923).

24. G. Lockemann, Aschenanalyse; in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 673 ff. (1921).

25. Eidenbenz, angegeben in F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 13. Aufl., S. 231 (1923).

26. F. P. Treadwell und Comment, siehe F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 170 (1923).

27. E. L. Green, Ind. Eng. Chem. **19**, 424 (1927).

28. J. R. Stubbs, Analyst **52**, 699 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 298 (1930).

29. J. Withe, Analyst **52**, 700 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 298 (1930).

30. A. Scott Dodd, Analyst **53**, 152 (1928).

31. F. Martin und J. Pien, Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 646 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 286 (1932).

32. A. Splittgerber und E. Nolte, in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15, S. 495 (1931).

33. W. Deckert, diese Ztschrft. **88**, 7 (1931).

34. H. Schröder und W. Lühr, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 168 (1933).

Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden.

Von
Raluca Ripan.

[Eingegangen am 28. Juli 1933.]

Von der potentiometrischen Bestimmung der Halogenide macht man in der Analyse häufig Gebrauch, besonders wenn man eine große Genauigkeit anstrebt.

Mit derselben Genauigkeit und Bequemlichkeit kann man auch die Pseudohalogenide nach dieser Methode bestimmen.

Wie aus der Abstufung der Eigenschaften in der Pseudohalogenidreihe zu erwarten war, ist die Löslichkeit des Silbersalzes der Selenocyanwasserstoffsäure sehr klein und gestattet daher eine genaue Bestimmung nach dieser Methode.

Das Selenocyansilber ist außerdem beständig, so lange kein Überschuß an Silber-Ionen vorhanden ist. Tatsächlich erreicht der Potentialumschlag in der Nähe des Äquivalenzpunkts einen beträchtlichen Wert, was zur Aufstellung dieser Methode geführt hat.

Die Titration ist in neutraler Lösung auszuführen, da Spuren von Säuren eine Abscheidung von metallischem Selen veranlassen. So lange kein Überschuß von Silber-Ionen vorliegt, ist das Silbersalz beständig. Es erleidet auch durch Licht keine beträchtliche Zersetzung, sodaß man gut vergleichbare Ergebnisse erhalten kann.

Nach jedem Reagenszusatz nehmen im allgemeinen die Potentiale gleich einen konstanten Wert an. Nur in der Nähe des Äquivalenzpunkts finden wegen der Adsorptionsvorgänge kleine Schwankungen statt, sodaß man jedesmal 4—6 Minuten abwarten muß.

Das Selenocyansilber steht von den Silberhalogeniden dem Jodsilber in bezug auf den Potentialsprung und die Adsorptionseigenschaften sehr nahe. Eine andere Ähnlichkeit zeigt sich in der Bildungsweise des Selenocyansilbers. Die überstehende Flüssigkeit ist nahe beim Äquivalenzpunkt nicht ganz klar, ein nächster Tropfen Silbernitratlösung verursacht den großen Potentialsprung, zudem klärt sich die überstehende Lösung vollkommen.

Ein eigentümliches Verhalten zeigen die konz. Selenocyanlösungen. Der erste Zusatz von Silbernitrat bewirkt anfänglich keine Fällung; die Potentiale nehmen im absoluten Wert stark ab, um, wenn man wartet, bis dieselben konstant bleiben, wieder zu einem normalen Wert zurückzukehren, was gleichzeitig mit dem Erscheinen der Fällung erfolgt. Das ist bei der Titration verdünnter Lösungen nicht bemerkbar. Der Potentialgang bleibt in diesem Fall normal.

Die Konzentrationen der für diese Titrationen verwendeten Lösungen wurden von 0,5—0,0007 m verändert.

Tabelle 1.

10 *ccm* Lösung von 0,025308 *g* KSeCN je *ccm* wurden mit einer 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Konzentration der KSeCN-Lösung war etwa 0,2 m.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E	Δ E	Bemerkungen
0	— 321	—	
10	225	—	
16	165	—	
16,3	156	—	
16,6	133	—	
16,7	119	—	
16,8	79	—	
16,85	— 52	27	
16,87	+ 195	247	Maximum
16,89	242	53	

Gefunden: 16,86 *ccm* $AgNO_3$-Lösung . . . . . 70,09 % SeCN
Gefunden: Gravimetrisch. . . . . 70,08 % „
2. Bestimmung: Maximum 16,86 *ccm* . . . . . 70,09 % „
3. Bestimmung: Maximum 16,89 *ccm* . . . . . 70,20 % „
4. Bestimmung: Maximum 16,88 *ccm* . . . . . 70,10 % „

Tabelle 2.

10 *ccm* Lösung von 0,01336 *g* KSeCN je *ccm* wurden mit einer 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Konzentration der KSeCN-Lösung war etwa 0,1 m.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E	Δ E	Bemerkungen
0	— 268	—	
3	234	—	
6	200	—	
7	195	—	
8	172	—	
8,5	150	—	
8,7	133	—	
8,85	90	43	
8,89	— 35	55	
8,90	+ 195	230	Maximum
8,91	230	35	
8,94	280	50	

Gefunden: 8,895 *ccm* $AgNO_3$-Lösung . . . . . 70,04 % SeCN
2. Bestimmung: Maximum 8,895 *ccm* . . . . . 70,04 % „

Tabelle 3.

25 *ccm* Lösung von 0,010478 *g* KSeCN je *ccm* wurden mit einer 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Konzentration der KSeCN-Lösung war etwa 0,07 m.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E	Δ E	Bemerkungen
0	— 218	—	
4	199	—	
10	180	—	
12	173	—	
14	159	—	
16	123	—	
16,6	69	54	
16,7	— 31	38	
16,8	+ 247	278	Maximum
16,9	288	41	

Gefunden: 16,75 *ccm* $AgNO_3$-Lösung . . . . . 70,08 % SeCN
2. Bestimmung: Maximum 16,75 *ccm* . . . . . 70,08 % „
3. Bestimmung: Maximum 16,75 *ccm* . . . . . 70,08 % „

Tabelle 4.

10 *ccm* Lösung von 0,004818 *g* KSeCN je *ccm* wurden mit einer 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Konzentration der KSeCN-Lösung war etwa 0,03 m.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E	Δ E	Bemerkungen
0	— 223	—	
2	195	—	
3	139	—	
3,1	123	—	
3,15	109	—	
3,17	92	—	
3,20	— 40	52	
3,22	+ 270	310	Maximum
3,27	322	52	
3,50	362	40	

Gefunden: 3,21 *ccm* $AgNO_3$-Lösung . . . . . 70,09 % SeCN
2. Bestimmung: Maximum 3,22 *ccm* . . . . . 70,32 % „
3. Bestimmung: Maximum 3,21 *ccm* . . . . . 70,09 % „
4. Bestimmung: Maximum 3,21 *ccm* . . . . . 70,09 % „

Tabelle 5.

10 *ccm* Lösung von 0,0000973 *g* KSeCN je *ccm* wurden mit einer 0,01 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Konzentration der KSeCN-Lösung war etwa 0,0007 m.

0,01 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E	Δ E	Bemerkungen
0	— 68	—	
1	39	—	
1,2	30	—	
1,4	14	—	
1,5	— 4	10	
1,6	+ 63	67	
1,62	184	121	Maximum
1,64	238	54	
1,70	259	21	
1,80	279	20	

Gefunden: 1,62 *ccm* $AgNO_3$-Lösung . . . . . 70,08 % SeCN.
2. Bestimmung: Maximum 1,62 *ccm* . . . . . 70,08 % „
3. Bestimmung: Maximum 1,62 *ccm* . . . . . 70,08 % „

Wie die Ergebnisse der Tabellen erkennen lassen, ist der Potentialumschlag auch für die letzten Verdünnungen noch sehr scharf.

Die Schärfe und die Größe des Umschlags zeigen uns, daß die Löslichkeit des Selenocyansilbers von derselben Größenordnung sein muß, wie die des Jodsilbers, wenn nicht kleiner.

Die Messungen von Lothar Birckenbach und Karl Kellermann[1]) führen über die Zersetzungsspannungen zu der folgenden Reihe:

TeCN′, SeCN′, J′, SCN′, CN′, Br′, N_3′, Cl′, OCN′, F′,

woraus zu entnehmen ist, daß SeCN′ vor dem J′ einzureihen ist.

Die von uns schon in Angriff genommenen Löslichkeitsmessungen werden das bestätigen.

Wie man leicht aus den angegebenen Resultaten und dem Durchführungsverfahren ersieht, ist die potentiometrische Bestimmung des Selenocyans wegen der großen Genauigkeit und Bequemlichkeit eine ausgezeichnete Methode.

Sie ist den anderen in Frage kommenden Bestimmungsmethoden des Selenocyans zu überlegen.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 786 (1925).

Die argentometrische Bestimmung von Selenocyaniden mit Adsorptionsindikatoren nach Fajans.

Von

Raluca Ripan.

[Eingegangen am 28. Juli 1933.]

Wir haben versucht die von K. Fajans und seinen Mitarbeitern O. Hassel[1]) und H. Wolff[2]) vorgeschlagene argentometrische Methode, welche sich für die analytische Praxis als wertvoll erwiesen hat, auch für die Bestimmung von Selenocyaniden zu verwenden.

Das Selenocyansilber bildet einen in wäßrigen Lösungen verhältnismäßig beständigen Niederschlag; nur ein Überschuß von Silber-Ionen verursacht eine Reduktion zum metallischen Silber. Infolge dieses Umstands ist die Verwendung der Methoden von Volhard und Mohr mit besonderen Schwierigkeiten verbunden.

Die Größe des Potentialumschlags, welcher sich in den zuerst vorgenommenen potentiometrischen Bestimmungen[3]) bemerkbar machte, hatte uns schon gezeigt, daß das Selenocyansilber in bezug auf die Löslichkeit und die Adsorptionseigenschaften dem Jodsilber sehr nahe steht.

Weil die Bestimmung der Jodide nach der oben erwähnten Methode sehr genau ist, war zu erwarten, daß auch die Bestimmung der Selenocyanide nach dieser Methode sich genau ausführen läßt, was tatsächlich gefunden wurde.

Die Methode kann auch bei großen Konzentrationen Verwendung finden, weil der entstandene Niederschlag nicht vollkommen koaguliert, wodurch die Absorptionsoberfläche vermindert würde, sowie auch bei kleinen Konzentrationen, bis $0{,}005\,m$, bei denen der Umschlag wegen der Absorptionsfähigkeit des Niederschlags noch scharf genug ist.

Man versetzt die zu titrierende Lösung mit 1—2 Tropfen einer 0.2%igen alkoholischen Fluoresceinlösung. Beim Zusatz der ersten Reagensteile bleibt die Selenocyanidlösung klar. Beim Schütteln scheidet sich aber ein seidig-krystallinischer Niederschlag aus. Man fügt dann das Reagens tropfenweise unter Schütteln hinzu. Die vor der Fällung vorübergehend nach jedem Reagenszusatz auftretende rote Farbe wird immer beständiger, sobald man sich dem Äquivalenzpunkt nähert. Ein anderes Zeichen dafür, daß man sich in der Nähe desselben befindet, ist das

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 495 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 370 (1927).

[3]) R. Ripan, diese Ztschrft. **94**, 331 (1933).

Übergehen des Niederschlags aus der feinkrystallinischen in eine grobe flockige Form. Dadurch wird die Lösung klar. Bei langsamem Fort-

Tabelle.

Gegeben KSeCN-Lösung *ccm*	Verbraucht $AgNO_3$-Lösung *ccm*	Gefunden SeCN %	Gefunden potentiometrisch %	Gefunden KSeCN
	Konzentration: 0,1 *m*			
10	8,27	70,16	70,08	0,0124 *g*
15	13,39	69,99	—	ungefähr 0,1 *m*
20	16,50	70,08	—	—
25	20,65	70,08	—	—
11	6,936	70,11	—	0,009464 *g*
9	5,654	69,80	—	ungefähr 0,05 *m*
14	8,79	69,76	—	—
11	6,913	69,87	—	—
14	7,746	69,79	—	0,008340 *g*
11	6,082	69,75	—	ungefähr 0,05 *m*
17	9,420	69,90	—	—
	Konzentration: 0,025 *m*			
9	10,22	69,94	—	0,004270 *g*
9	10,23	70,01	—	ungefähr 0,025 *m*
12	13,66	70,07	—	—
14	15,87	69,81	—	—
	Konzentration: 0,05 *m*			
10	6,637	70,15	—	0,004977 *g*
11	7,284	69,99	—	ungefähr 0,025 *m*
15	9,93	69,97	—	—
14	9,24	69,75	—	—
13	8,576	69,73	—	—
	Konzentration: 0,02 *m*			
25	27,74	69,73	—	0,003348 *g*
20	22,24	69,88	—	ungefähr 0,02 *m*
30	33,30	69,79	—	—
38	42,28	69,93	—	—
	Konzentration: 0,025 *m*			
10	3,136	70,01	—	0,001178 *g*
13	4,08	69,75	—	ungefähr 0,01 *m*
14	4,381	69,89	—	—
10	3,325	69,85	—	0,001252 *g*
14	4,656	69,87	—	ungefähr 0,01 *m*
30	9,98	69,90	—	—
	Konzentration: 0,05 *m*			
13	2,048	69,93	—	0,001185 *g*
12	1,888	69,75	—	ungefähr 0,01 *m*
15	2,366	70,01	—	—
15	2,361	69,89	—	—
13	2,052	70,07	—	—
20	1,824	69,73	—	0,000688 *g*
20	1,82	69,74	—	ungefähr 0,005 *m*
15	1,374	69,99	—	—
15	1,368	69,74	—	—
25	2,28	69,75	—	—
10	0,917	70,15	—	—

setzen des Titrierens und bei kräftigem Schütteln nach jedem Reagenszusatz genügt 1 Tropfen der Silbernitratlösung., um genau in dem Äquivalenzpunkt einen glatten Farbenumschlag hervorzubringen.

Die Konzentration der zu titrierenden Lösungen wurde von 0,1 bis 0,005 *m* verändert. Eine Kontrolle wurde durch potentiometrische Bestimmungen vorgenommen. Beide Methoden führten zu übereinstimmenden Werten.

Es ist zu bemerken, daß man besonders im Falle von verdünnten Lösungen das Reagens langsam und unter kräftigem Schütteln hinzusetzen muß, so daß die ganze Titration nicht schneller als in 12 bis 15 Minuten erfolgt.

Dieses Verfahren erleichtert die für den glatten Farbenumschlag nötige Abscheidung der Fällung.

Unter diesen Umständen entspricht der Farbenumschlag genau dem Äquivalenzpunkt.

Wie man aus den mitgeteilten Ergebnissen ersieht, ist die Bestimmung von Selenocyaniden nach der Methode mit Adsorptionsindikatoren sehr genau.

Über die mit Eosin als Indikator erhaltenen Resultate werden wir bald berichten.

Aus dem Laboratorium für analytische und anorganische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Forst.

Einen eingehenden Beitrag zur analytischen Verwertung von Katalysenreaktionen haben F. Feigl und E. Fränkel[1]) gegeben. Der analytischen Auswertung von derartigen Reaktionen kommt deshalb erhebliche Bedeutung zu, weil damit häufig den für Nachweis- und Bestimmungsmethoden so wichtigen Forderungen nach Empfindlichkeit und Spezifität Rechnung getragen wird. Im einzelnen werden folgende neue empfindliche Reaktionen, denen Katalyseneffekte zugrunde liegen, beschrieben.

a) Nachweis von Palladium und anderen Platinmetallen durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen.

Diese Reaktion beruht auf den Feststellungen von C. Paal und L. Friederici[2]), daß die an sich nur sehr langsam erfolgende Ausscheidung von elementarem Nickel durch Einwirkung von Natrium-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 539 (1932). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 19 (1932).

hypophosphit auf wäßrige Nickelsalzlösungen durch kolloides Palladium außerordentlich beschleunigt wird. Auf folgendem Weg ist es nunmehr möglich, außerordentlich geringe Palladiummengen in einfacher Weise zu erkennen.

Zwei gut gereinigte und mit Alkohol und Äther ausgespülte Reagensgläser werden mit je 10 *ccm* einer 1%igen Nickelacetat- und 1 *ccm* einer 90%igen Natriumhypophosphitlösung gefüllt. Zu der einen der beiden Lösungen wird 1 *ccm* der neutralen oder schwach sauren, auf Palladium zu prüfenden Probelösung, zu der anderen 1 *ccm* Wasser zugegeben; darauf stellt man beide Reagensgläser in ein mit siedendem Wasser gefülltes Becherglas. Nach wenigen Minuten beginnt eine rege Wasserstoffentwicklung; aus der Palladium enthaltenden Lösung scheidet sich nun je nach deren Konzentration binnen 2—30 Minuten metallisches Nickel, teils als schwarzes Pulver, teils als Metallspiegel ab, während die Blindprobe innerhalb dieses Zeitraumes grün bleibt. Nach dieser Methode konnte eine Erfassungsgrenze von 0,0025 γ Pd in 1 *ccm* entsprechend einer Verdünnung 1:400000000 erreicht werden.

Eine noch größere Empfindlichkeit wurde bei folgender Verfahrensweise erzielt. Zu 10 *ccm* einer 0,0015 γ Pd enthaltenden Lösung werden 0,1 *g* festes Nickelacetat und daraufhin 1 *ccm* einer 90%igen Natriumhypophosphitlösung zugegeben. Nach Durchmischen der Flüssigkeit wird das Reagensglas zusammen mit einer palladiumfreien Vergleichslösung in ein mit siedendem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, worauf nach etwa 20 Minuten langem Kochen sich bei Anwesenheit von Palladium Nickel als Spiegel oder Pulver abscheidet, während die Vergleichslösung grün bleibt. Als untere Erfassungsgrenze wurden 0,0015 γ Pd entsprechend einer Grenzkonzentration 1:6600000000 ermittelt.

In Gegenwart von Kaliumjodid wird die katalytische Wirkung infolge der Bildung von unlöslichem Palladiumjodid vollkommen aufgehoben. Von den übrigen Platinmetallen zeigen Platin, Osmium und Ruthenium die gleiche Wirkung, jedoch nur in höheren Konzentrationen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	Platin	Osmium	Ruthenium
Erfassungsgrenze . . .	1,5 γ	0,5 γ	0,5 γ
Grenzkonzentration . .	1:6600000	1:20000000	1:20000000

Rhodium ist dagegen katalytisch vollkommen inaktiv.

b) Nachweis von Mangan durch katalytische Oxydation desselben zu Permanganat in alkalischer Lösung.

Der nachstehende Mangannachweis stellt eine Umkehrung des kürzlich von K. M. Filimanowitsch[1]) beschriebenen Kupfernachweises dar. Bei einer Nachprüfung desselben zeigte es sich, daß neben Kupfersalzen,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 243 (1931).

wenn auch in geringerem Maß, Nickel- und Kobaltsalze in der Lage sind, durch Kaliumhypobromit eine Oxydation von Manganohydroxyd zu Permanganat zu bewirken. Im einzelnen wird der auf diese Reaktion sich gründende Mangannachweis wie folgt durchgeführt:

In einem Reagensglas werden zu 2 *ccm* einer 1%igen Kupfersulfatlösung 1 Tropfen der Probelösung und darauf 8—10 *ccm* 0,1 n-Natriumhypobromitlösung zugefügt. Nach kurzem Aufkochen wird die über dem Niederschlag stehende Lösung je nach dem Mangangehalt mehr oder weniger intensiv rotviolett erscheinen. Als untere Erfassungsgrenze wurde eine Konzentration von 2,5 γ Mangan entsprechend einer Grenzkonzentration von 1:25000 festgestellt.

Für den Nachweis der doppelten Manganmengen, jedoch in größerer Verdünnung, wird folgende Methode vorgeschlagen:

10 *ccm* der angesäuerten Probelösung werden mit 1 Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung, 0,2 *g* Kaliumbromat und 0,3 *g* Kaliumbromid versetzt; die Lösung wird mit Kalilauge alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt, worauf bei Anwesenheit von Mangan eine Rotfärbung durch Bildung von Permanganat eintritt. Die Erfassungsgrenze dieses Nachweises beträgt 3 γ Mn, die Grenzkonzentration 1:2000000.

Diese Reaktion ist spezifisch für Mangan, sie wird neben viel Nickel und Kobalt und anderen Schwermetallen jedoch zu folgenden Grenzverhältnissen herabgesetzt:

Mn: Cu	1:1000000	Mn: Pb	1: 50000
Mn: Ni	1: 50000	Mn: Fe	1:1500000.
Mn: Co	1: 50000		

Ein Nachweis geringer Mengen Mangan neben Chrom ist infolge der Bildung von Chromat nicht möglich.

Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der sauerstoffübertragenden Wirkung bestimmter Metalle ergaben, daß an der Oberfläche der betreffenden Metalloxyde, bezw. Oxydhydrate eine Zerlegung von Hypobromit gemäß der Reaktionsgleichung

$$NaOBr = NaBr + O$$

erfolgt und der gebildete atomare Sauerstoff die Oxydation von Mn(2)- zu Mn(7)-verbindungen bewerkstelligt.

c) Nachweis von Silber durch katalytische Reduktion von Mn(3)- und Ce(4)-salzen.

Diese Reaktion beruht auf der Fähigkeit von Silbersalzen, beständige Mn(3)- und Mn(4)-salze in 2,5 n-salzsaurer Lösung unter rascher Chlorentwicklung zu reduzieren und zu entfärben. Die Durchführung des Silbernachweises erfolgt zweckmäßig in Form einer Tüpfelprobe:

1. 0,6 *g* Mangansulfat werden in 60 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; zu der Lösung werden 10 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zugegeben; darauf wird gut durchgeschüttelt. Von dieser Lösung werden 15 *ccm* mit 50 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:3) verdünnt und davon in zwei benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte je 3 Tropfen gebracht. In eine der Vertiefungen gibt man ferner

1 Tropfen der Probelösung, in die andere 1 Tropfen Wasser. Je nach dem Silbergehalt der Probe ergibt sich eine mehr oder weniger schnelle Entfärbung. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,4 γ Silber, die Grenzkonzentration 1:120000.

2. 0,25 *g* Ceriammoniumnitrat werden in 10 *ccm* verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. In zwei benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte werden je 3 Tropfen dieser Lösung und 2 Tropfen verdünnter Salzsäure eingefüllt; zu der einen gibt man 1 Tropfen der Probelösung, zu der anderen 1 Tropfen Wasser zu und achtet auf eine Entfärbung der orangeroten Cerilösung. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,05 γ Silber, die Grenzkonzentration 1:1000000.

Diese beiden Reaktionen lassen sich auch zur Erkennung von Silber im Salzsäureniederschlag des qualitativen Analysenganges anwenden. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Chloridniederschlags zwecks Entfernung des Quecksilberchlorürs schwach geglüht, der Rückstand nach Erkalten mit 1—2 Tropfen der Mangani- oder Cerilösung versetzt und deren Entfärbung beobachtet.

d) Nachweis von Sulfit durch die induzierte Oxydation von Nickelhydroxyd.

Dieser Nachweis beruht auf der Autoxydation der schwefligen Säure durch eine Oxydation von Nickel(2)- zu Nickel(3)-Oxydhydrat. Diese induzierte Oxydation von Nickelhydroxyd bei Anwesenheit von Luft und SO_2 läßt sich am besten mit einem kleinen Apparat durchführen, der vornehmlich zum Auffangen von Gasen in Flüssigkeitströpfchen dient[1]). Er besteht aus einer etwa 1 *ccm* fassenden Glashülse mit eingeschliffenem Aufsatzstück zum Verschließen. An diesem befindet sich ein in das Innere ragender Glasknopf, auf den eine kleine Menge frisch gefälltes alkalifrei gewaschenes Nickelhydroxyd aufgetragen wird. In der Glashülse wird aus 1 Tropfen der Probe, bezw. aus der festen Substanz durch Ansäuern, event. unter schwacher Erwärmung, schweflige Säure freigemacht, die darauf infolge der Autoxydation und Induktion das Nickelhydroxyd zu schwarzem Nickeldioxydhydrat oxydiert. Bei nur geringen Schwefeldioxydmengen ist die Farbänderung des grünen Nickelhydroxyds nur schwer zu erkennen; in diesem Fall streicht man das Hydroxyd auf ein quantitatives Filter und tüpfelt mit einer essigsauren Benzidinlösung. Bei Anwesenheit höherer Nickeloxyde erhält man je nach deren Menge eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung infolge Bildung von Benzidinblau. Mittels dieser Reaktion lassen sich noch in 1 Tropfen der Sulfitlösung 0,4 γ SO_2 entsprechend eine Grenzkonzentration von 1:125000 erkennen. H. Brückner.

Auf die Anwendung der Ätznatronschmelze in der analytischen Chemie haben neuerdings O. Brunck und R. Höltje[2]) aufmerksam gemacht. Die Ätznatronschmelze gehört zu den vielseitigsten Aufschlußmethoden in der analytischen Chemie und findet insbesondere im Laboratorium der

[1]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931. — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 331 (1932).

Bergakademie Freiberg mannigfache Anwendung. Grundsätzlich ist das Natriumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd vorzuziehen, da ersteres bereits bei 318°, letzteres dagegen erst bei 360° schmilzt und Natriumsalze bei der Durchführung der Analyse infolge ihrer besseren Löslichkeit weniger stören. Die Ausführung der Schmelze kann im Silber- oder auch im Reinnickeltiegel erfolgen, da Nickel unterhalb 500° von einer Natriumhydroxydschmelze nur unmerklich angegriffen wird. Oxydierte Nickeltiegel läßt man mit kalter 5—10%iger Salzsäure einige Zeit stehen und reinigt sie wie einen Platintiegel mit Seesand.

Natriumhydroxyd, aus metallischem Natrium hergestellt, kommt in der sehr bequemen Tropfenform in den Handel, wobei 1 Tropfen durchschnittlich 0,2 *g* wiegt, sodaß ein Abwägen des Aufschlußmittels unter Anziehen von Feuchtigkeit vermieden werden kann.

Zur Durchführung eines Aufschlusses werden 5 *g* NaOH zwecks vollständiger Entwässerung im Tiegel eingeschmolzen; auf die erstarrte, noch warme Schmelze wird die gepulverte Substanz gegeben und bei bedecktem Tiegel zunächst bis zum Sintern erhitzt; dann wird die Temperatur langsam bis zum Schmelzen gesteigert und 10—15 Minuten lang gerade unterhalb sichtbarer Rotglut gehalten. Um ein Emporkriechen der Schmelze zu verhindern, wird der Tiegel zweckmäßig so in eine durchlochte Asbestscheibe eingehängt, daß er nur wenige *mm* unten herausragt.

Nach Abkühlung wird die Schmelze in Wasser aufgenommen; falls noch geringe Oxydreste an der Innenwand des Tiegels haften bleiben, werden diese nach Trocknen des Tiegels durch nochmaliges Einschmelzen von 0,5 *g* Natriumhydroxyd bis zur Rotglut aufgenommen.

Die Ätznatronschmelze eignet sich vor allem zum Aufschluß von oxydischen Verbindungen und Silicaten; bei ersteren empfiehlt sich zuweilen ein Zusatz oxydierend oder reduzierend wirkender Stoffe. Die Vielseitigkeit der Ätznatronschmelze ist aus den im folgenden angeführten Beispielen ersichtlich.

1. Silicate. Sämtliche Silicate werden unterhalb Rotglut binnen 10—20 Minuten vollständig aufgeschlossen, selbst Cordierit und Vesuvian, die als besonders schwer aufschließbar bekannt sind, praktisch vollständig.

2. Titandioxyd und Titanate. Rutil und Anatas werden durch Einschmelzen mit Natriumhydroxyd leicht aufgeschlossen, bei Titanaten, wie Ilmenit empfiehlt sich jedoch eine Temperatursteigerung bis auf schwache Dunkelrotglut des Tiegelbodens. Die in Wasser aufgenommene und mit Salzsäure stark angesäuerte Schmelze ergibt eine klare Lösung, in der kaum ein Rückstand sichtbar ist.

3. Bauxit. Auffallend leicht gelingt der Aufschluß von Bauxit mit Ätznatron, wofür die Probe nicht einmal fein gepulvert zu sein braucht, ebenso ist ein vorangehendes Entwässern derselben nicht erforderlich. Der Aufschluß ist selbst dann vollständig, wenn nur die 4fache Menge Natriumhydroxyd angewendet wird und der Aufschluß dickflüssig bleibt oder nur zum Sintern kommt.

4. Monazit. Der Aufschluß von Monazit verschiedenster Herkunft gelingt binnen 15—20 Minuten unterhalb Rotglut vollständig.

5. Wolframate. Feinst gepulverte Wolframate werden bei gerade beginnender Rotglut praktisch vollständig aufgeschlossen. Bei Wolframit von Geyer im Erzgeb. mit 60% WO_3 verblieb ein Rückstand von 0,5—3 *mg*, der jedoch frei von Wolfram war. Ebenso enthielten 0,5 *mg* Rückstand eines Aufschlusses von Wolframerz von Zinnwald mit einem Gehalt von 25% WO_3 und 15% SnO_2 weder Wolfram noch Zinn.

6. Chromeisenstein. Durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd allein läßt sich Chromeisenstein nicht aufschließen, dagegen quantitativ bei Zugabe eines Oxydationsmittels, wie Natriumchlorat oder besser Natriumnitrat. Ersteres greift den Nickeltiegel in beträchtlichem Maß an; dieser muß somit durch einen Silbertiegel ersetzt werden. Natriumnitrat überzieht dagegen die Nickeloberfläche mit einer festhaftenden dünnen Oxydschicht, wobei nur Spuren von Nickel in Lösung gehen. Im einzelnen verwendet man zum Aufschluß von 0,5 *g* Chromeisenstein 4 *g* Ätznatron und 2 *g* Natriumnitrat, die zunächst eingeschmolzen werden; auf die erstarrte, noch warme Schmelze gibt man die feingepulverte Substanz und erhitzt bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung, etwa 30 Minuten lang, auf 400—450°.

7. Wolframmetall und hochprozentige Wolframlegierungen werden durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Natriumnitrat leicht aufgeschlossen.

8. Zinnstein. Zum Aufschluß von Zinnstein wurde folgendes elegante Verfahren entwickelt:

Zinnstein, der nicht einmal fein gepulvert zu sein braucht, wird mit der 7—8fachen Menge Ätznatron etwa 5—10 Minuten lang bis nahe zur beginnenden Rotglut eingeschmolzen. Man entfernt den Brenner auf kurze Zeit, wirft 50—100 *mg* zuvor geschmolzenes Natriumcyanid in kleinen Stücken ein, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel und erhitzt 15 Minuten lang bis zur eben erkennbaren Dunkelrotglut des Tiegelbodens. Nach Erkalten wird die Schmelze mit Wasser aufgenommen, worauf beim Ansäuern mit Salzsäure alles Zinn in Lösung geht.

Diese Methode bewährte sich sowohl bei fast reinem Zinnstein, als auch bei armen Erzen; nur bei eisenreichem Ausgangsmaterial empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Eisens zuvor mit Salzsäure zu extrahieren, um die störende Bildung von Berlinerblau zu vermeiden. Ein Restgehalt von bis zu 10% Eisenoxyd stört darauf nicht mehr. Das Zinn ist quantitativ als Stannat in Lösung gegangen, metallisches Zinn oder Stannit ist nicht nachweisbar.

9. Korund. Korund und sonstige Aluminate, selbst Zinkspinell können mit Natriumhydroxyd nicht vollständig aufgeschlossen werden, sodaß diese Mineralien besser mit Pyrosulfat geschmolzen werden.

H. Brückner.

Vergleichende Untersuchungen über die jeweilige Zusammensetzung des aus der Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat entstehenden Niederschlags in Abhängigkeit von der Wasser-

stoff-Ionen-Konzentration der Lösung und der Temperatur hat P. Dubois[1]) durchgeführt. Es zeigte sich, daß der gemäß der Reaktion

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnSO_4 + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$

erhaltene Niederschlag nicht nur MnO_2 oder Mn_6O_{11}, sondern je nach den Versuchsbedingungen ferner Pseudodioxyde wechselnden Sauerstoffgehalts enthält. Das Atomverhältnis O:Mn erreicht bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von p_H 0,5 etwa den Wert 1,98 und fällt darauf nahezu proportional mit dem Anstieg des p_H-Wertes (bei p_H 7,5 auf 1,65).

H. Brückner.

Hinsichtlich der quantitativen Trennung wasserfreier Gemische von Metallsulfaten durch thermische Zersetzung haben H. H. Willard und R. D. Fowler[2]) folgende Beobachtungen gemacht.

Zahlreiche nicht isomorphe Mischungen von Metallsulfaten, wie von Zinksulfat mit Eisen(3)-sulfat oder Aluminiumsulfat lassen sich durch Erhitzen derart zerlegen, daß das Sulfat mit dem höheren Zersetzungsdruck zum basischen Sulfat oder zum Oxyd abgeröstet wird, während das Sulfat mit dem niedrigeren Zersetzungsdruck wasserlöslich bleibt. Isomorphe Mischungen verschiedener Sulfate lassen sich dagegen im allgemeinen auf diese Weise nicht trennen, indem dieses Gemisch einen anderen Zersetzungsdruck als die einzelnen Komponenten besitzt, der proportional dem Mischungsverhältnis ist.

Einen größeren analytischen Anwendungsbereich haben diese thermischen Sulfatzersetzungen bisher nicht finden können, in bezug auf Einzelheiten der Abhängigkeit der Zersetzungsdrucke der Sulfate von der Temperatur sei daher auf das Original verwiesen. H. Brückner.

Die Einwirkung von Hydroxylamin als Fällungsmittel in neutraler oder saurer Lösung auf verschiedene Kationen hat J. C. Roldán[3]) untersucht.

So ergibt eine 1%ige Kupferchloridlösung mit einigen Tropfen Hydroxylamin eine grünblaue Färbung, mit mehr Reagens einen gelatinösen grünen Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallin und daraufhin weiß wird. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ.

Bei Zugabe von Kaliumferrocyanid zu einer sehr verdünnten Kupferlösung erhält man das Kupferferrocyanid in kolloidem Verteilungszustand. Wird diese kolloide Lösung mit Hydroxylamin versetzt, so tritt im Dunkeln eine grüne, bei Tageslichtbeleuchtung blaue Fluorescenz auf.

In Lösungen von Chrom-, Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Aluminium-, Zink-, Cadmium- und Platinsalzen bewirkt Hydroxylamin Fällungen, nur mit Mangansalzen erfolgt keine Abscheidung eines Niederschlags, sondern eine Zersetzung des Hydroxylamins.

Im Nachgang teilt J. C. Roldán[4]) über die Fällung von Kupfer-Ionen mit Hydroxylamin noch folgendes mit. Kupferüberschuß beschleunigt den Übergang vom grünen zum weißen Niederschlag, über-

[1]) Compt. rend. **194**, 2213 (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 496 (1932). — [3]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **28**, 1080 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 321 (1931). — [4]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **29**, 158 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 92 (1931).

schüssiges Hydroxylamin löst dagegen den primär gebildeten Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die beim Schütteln an der Luft einen grünen Schaum bildet. Auf Zugabe von Ammoniak erhält man darauf einen krystallinen schmutzig-weißen Niederschlag, dessen Zusammensetzung noch näher bestimmt werden soll.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen verhindert Hydroxylamin ferner eine Fällung von Uran mit Kaliumferrocyanid. Ebenso entsteht bei Zugabe von Hydroxylamin zu Eisenlösungen, die genügend verdünnt sind, um mit Kaliumferrocyanid keinen Niederschlag, sondern nur eine blaue Färbung zu geben, ein voluminöser schwarzer Niederschlag, der sich nach einigem Stehen rot färbt. H. Brückner.

Quecksilberammoniakverbindungen lassen sich in der quantitativen Analyse nach Untersuchungen von B. Solaja, M. Kranjčević und M. Kockar[1]) zur Trennung von $Al^{\cdots}$, PO_4''', $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$, ferner zur Trennung von Aluminium und Phosphorsäure von Magnesium und zur Trennung von Eisen und Nickel verwenden. Nähere Arbeitsvorschriften können aus dem Referat nicht ersehen werden.

H. Brückner.

Röntgenspektroskopie. Über die Theorie und die praktischen Methoden der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen hat vor längerer Zeit R. Berthold[2]) berichtet. Die Empfindlichkeit der gebräuchlichen linienspektroskopischen Methode ist ziemlich groß, indem noch 0,1 Gewichts-% einer fremden Beimengung erkannt werden können. Wenn die Linienintensität zu quantitativen Feststellungen verwendet wird, läßt sich eine Genauigkeit von etwa 1—2% erzielen.

Daran schließt sich eine Besprechung der hierfür ausgebildeten Apparate an, die prinzipiell im wesentlichen aus dem Hochspannungserzeuger, der Röntgenröhre, dem Spektrographen und, bei quantitativer Analyse, dem Photometer bestehen. Zusammenfassend weist der Verfasser darauf hin, daß die Röntgenanalyse zwar die bestehenden analytischen Verfahren nicht immer zu ersetzen, sie aber in wertvollster Weise zu ergänzen vermag.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Anwendung der Röntgenspektroskopie zur Unterstützung der chemischen Analyse von Erzen und Hüttenprodukten hat in einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute am 5. September 1931 W. Noddack[3]) gegeben.

Die Röntgenspektren, insbesondere die K- und L-Serie, zeichnen sich gegenüber den bei der Spektralanalyse erhaltenen optischen Spektren durch große Einfachheit aus, indem die K-Serie eines jeden Elementes nur aus vier, die L-Serie im wesentlichen aus acht bis zehn Linien besteht. Die Empfindlichkeit ist bei der röntgenspektroskopischen Methode

[1]) Arhiv Hemi ju Farmaci ju Zagreb **4**, 136 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1645 (1931). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 1188 (1925). — [3]) Metall u. Erz **29**, 67 (1932).

für die einzelnen Elemente fernerhin sehr gleichmäßig, da durchschnittlich die untere Erfassungsgrenze etwa 0,05—0,01%, die notwendige Substanzmenge 0,01—1 *mg* beträgt.

Im einzelnen wird die Anwendbarkeit dieser Methodik für den Mineral- und Hüttenchemiker an zahlreichen Beispielen dargelegt.

Die Prüfung von Calcium- und Strontiumsalzen auf Bariumgehalt gelingt z. B. in Marmor und Coelestin bis herunter zu einem Gehalt von 0,02%; ebenso leicht kann man einen Strontiumgehalt von 0,04% in Calcium- und Bariumsalzen nachweisen, während die Empfindlichkeit beim Calciumnachweis nur bis etwa 0,2% reicht.

Besondere Bedeutung hat die Röntgenspektroskopie für die Analyse von seltenen Erden erlangt, die mit etwa 0,02% Empfindlichkeit durchgeführt werden kann. So wurden z. B. für zwei Gadolinite folgende Erdengehalte bestimmt:

Erden	Probe 1 %	Probe 2 %	Erden	Probe 1 %	Probe 2 %
La	4	0,1	Tb	0,8	0,6
Ce	16	2	Dy	2	4
Pr	2	0,4	Ho	0,4	0,8
Nd	7	3	Er	0,6	6
Sm	4	2	Tu	0,05	0,7
Eu	0,02	0	Yb	0,1	9
Gd	4	3	Cp	0,02	2

Die Bestimmungen erfolgten jeweils mit Proben von 10 *mg* Mineral.

Weitere Anwendungsgebiete sind Schnellanalysen von Rhenium enthaltenen Erdenmineralien vor Aufarbeitung derselben, die Prüfung von Zirkonen und Alviten auf Gehalt an Hafnium, von Monazitsand auf Thorium, das noch bei einem Gehalt von 0,01% nachweisbar ist, von Molybdänglanz auf Kupfer und von Platinerzen.

Die Analysen eines gewöhnlichen Platinerzes und eines Osmiridiums ergaben z. B.

Platinerz	%		%	Osmiridium	%		%
Pt	77	Rh	1,8	Ir	41	Co	0,3
Fe	14	Zn	0,02	Os	40	Au	0,2
Ni	2,5	As	0,5	Ru	10	Pd	0,08
Co	0,05	Ru	0,1	Fe	8	Ni	0,05
Pd	1,5	Cu	0,4	Pt	0,6	Sn	0,06
Ir	2,5	Mn	0,02	Rh	0,4		

Bei Durchführung dieser Analysen gelangten je 5 *mg* Erz zur Anwendung, wobei die Zeit für Aufnahme und Auswertung je 3 Stunden betrug.

Die Beschreibung weiterer Beispiele, die prinzipiell nichts Neues bringt, behandelt die Untersuchung von Kupfer- und Zinkerzen, sowie von Hüttenprodukten und Fertigpräparaten auf Nebenbestandteile. Bei der Untersuchung „reiner" Metalle auf Verunreinigungen wird zweckmäßig zunächst die größte Menge des Hauptmetalls durch eine spezifische Reaktion entfernt und das Anreicherungsprodukt darauf röntgenspektroskopisch untersucht. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß im chemischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Röntgenspektroskopie seit Jahren in enger Verbindung mit der chemischen Analyse benutzt wird und es sich statistisch gezeigt hat, daß durch dieses Zusammenwirken der Nachweis und die Bestimmung der Schwermetalle etwa 50mal schneller erfolgen kann.

Röntgenstrahlen lassen sich nach schon weiter zurückliegenden Untersuchungen von R. Glocker[1]) zur quantitativen Analyse ferner nach folgendem Meßprinzip verwenden.

Als Maß für die Menge eines chemischen Elementes in einer flüssigen oder festen Substanz dient das Intensitätsverhältnis bei dem Absorptionssprung der K-Serie bei Durchleuchtung der Substanzprobe mit einem kontinuierlichen Röntgenstrahlenbündel. Wenn f die Größe des photometrisch gemessenen Absorptionssprunges der Absorptionsbandkante des betreffenden Elementes darstellt, so ergibt sich $f = e^{pc}$, worin p die Menge und c eine für dieses Element charakteristische Konstante darstellen. Letztere nimmt mit steigender Ordnungszahl der Elemente ab.

Die röntgenspektroskopische Untersuchung eines Glases ergab beispielsweise einen Bariumgehalt von 5,3%, während mittels der chemischen quantitativen Untersuchung 5,8% ermittelt wurden. Die Gegenwart anderer Elemente stört nur dann, wenn deren Absorptionswirkung die des zu bestimmenden Elementes um etwa das Zehnfache übertrifft. Der Vorteil der Anwendung der röntgenographischen Untersuchungsmethodik beruht auf der nur kurzen Zeitdauer einer Bestimmung, der jedoch auch Nachteile entgegenstehen.

Ein Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke ist s. Zt. von P. Günther und I. Stranski[2]) beschrieben worden. Die hierfür benötigte Röhre besteht aus einem $3 \times 4{,}8 \times 4{,}8$ *ccm* großen, mit Kühlmantel umgebenen Blechkasten, in den die isolierte Kathode durch einen isolierend wirkenden Glasschliff und die Antikathode durch einen Metallschliff eingeführt werden. Der Abstand der Antikathode von dem aus Bleibacken gebildeten 1 *cm* hohen und 0,1 bis 0,2 *mm* breiten Spalt beträgt etwa 10 *mm*. Direkt über der Antikathode befindet sich der Wolframglühdraht der Kathode. Die Kühlung der Kathode erfolgt mit Öl, die des Röhrenmantels und der geerdeten Anode mit Wasser. Das Auspumpen der Apparatur erfolgt mit einer Volmer-Quecksilberpumpe unter Zwischenschaltung einer mit Kohlensäureschnee gekühlten Vorlage, um das Eindringen von Quecksilberdampf zu vermeiden. Der Spektrograph befindet sich direkt vor der den Spalt enthaltenden Messingwand,

[1]) Fortschr. a. d. Gebiet d. Röntgenstr. **31**, 90 (1923); durch Chem. Zentrbl. **94**, IV, 763 (1923). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **106**, 433 (1923).

während die Platte zur Aufnahme des Krystalls (für den Wellenbereich von 1,2—4,5 Å Kalkspat, von 3,0—10 Å Gips) beweglich angebracht ist.

Als Material für den Kopf der Antikathode erwies sich Silber als am günstigsten. Die Aufnahmedauer betrug bei einer Belastung von 25000 Volt und 8—10 Milliampère etwa 15 Minuten.

Die Apparatur sollte zur Auffindung des Elementes 61 in Gemischen seltener Erden dienen, ein Nachweis desselben gelang jedoch nicht.

Später hat ferner N. H. Moxnes[1]) eine neue Analysenmethode mit Röntgenstrahlen entwickelt, die auf der Absorption von Röntgen-Linienspektren beruht. Die Intensitätsmessung erfolgte hierbei auf photographisch-photometrischem Weg.

Die Verwendung des Absorptionsvermögens monochromatischer Röntgenstrahlen hat E. Delauney[2]) für die quantitative Analyse vorgeschlagen. In Erdalkali- und Alkalihalogenidgemischen ließ sich deren Zusammensetzung mit Hilfe der WKα-Linie auf etwa 1% genau ermitteln. Eine allgemeinere Einführung dieser Methode ist, abgesehen von metallurgischen Untersuchungen, nicht zu erwarten, in bezug auf die Apparatur sei daher auf das Original verwiesen.

Auf Grund röntgenspektroskopischer Messungen der Raumgitter von $[PdBr_6]Rb_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ und $[PtCl_6]K_2$ konnten P. Scherrer und P. Stoll[3]) s. Zt. die Gültigkeit der Wernerschen Theorie der Konfiguration von Komplexsalzen bestätigen. Die sechs Halogenatome, bezw. Ammoniakmoleküle sind symmetrisch um das Schwermetallatom gelagert. H. Brückner.

Dialyse. Einen Bericht über neue Methoden bei der Dialyse hat A. A. Schmidt[4]) gegeben. Entgegen den bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von Kollodiumhülsen wird vorgeschlagen, die Hülsen durch Zusammenkleben von Kollodiummembranen herzustellen. Zu diesem Zweck werden durch Auflösen von 10 *g* Nitrocellulose in 60 *ccm* 96%igem Alkohol und 300 *ccm* Äther und Ausgießen von jeweils 25 *ccm* dieser Kollodiumlösung auf eine Glasplatte von 120 × 120 *mm*, die auf einer Quecksilberschicht aufliegt, dünne Membranen hergestellt. Letztere lassen sich monatelang in 80%igem Alkohol aufbewahren und können immer sofort verwendet werden, da sie hierbei eine bestimmte Elastizität, die für die Herstellung der Hülse erforderlich ist, beibehalten.

Die Hülse wird auf folgende Weise verfertigt. Ein Membranstreifen von 6—8 *cm* Breite wird mit Gummiringen auf ein Glasrohr aufgelegt, dessen Durchmesser ein wenig kleiner ist als der der Kollodiumhülse. Die Längsränder des Streifens werden auf eine Breite von 1 *mm* aufeinandergelegt und mit 96%igem Alkohol angefeuchtet, worauf der Überschuß an letzterem mit Filtrierpapier entfernt wird. Der Spalt zwischen den Streifenrändern wird mit etwas Kollodium bestrichen und

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **152**, 380 (1931). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **39**, 805 (1926); Compt. rend. **180**, 1658 (1925). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **121**, 319 (1922). — [4]) Biochem. Ztschrft. **225**, 216 (1930).

darauf der obere Rand mittels eines trockenen Glasstabes festgedrückt, wodurch man augenblicklich eine Verklebung der beiden Ränder erhält. Der fertige Cylinder kann nunmehr von dem Glasrohr abgezogen werden. Das untere Ende des Cylinders wird einige Minuten in 96%igen Alkohol getaucht, der überschüssige Alkohol mit Filtrierpapier abgetrocknet und der Cylinder auf eine ebenfalls in 96%igem Alkohol eingeweichte Kollodiummembran gestellt, worauf man etwas Kollodiumlösung auf der Berührungslinie aufträgt und den überstehenden Rand abschneidet.

Die Hülse wird nochmals in einem etwas weiteren Glasrohr in 96%igem Alkohol aufgeweicht, darauf mit Wasser gefüllt und wiederum in das Glasrohr eingesetzt. Infolge des in der Hülse entstehenden Wasserdruckes dehnen sich die weichen Wände aus und der Boden erhält eine konvexe Form. Die Hülse wird 1—2 Stunden in Wasser getaucht, abgetrocknet, im Innern mit hygroskopischer Watte vollgestopft und 20—30 Stunden lang an der Luft getrocknet.

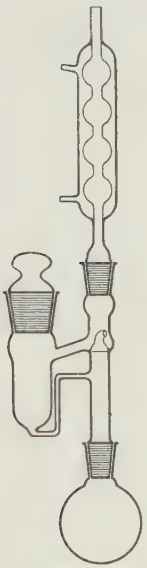


Abb. 33.

Vor ihrer Verwendung muß die Hülse nochmals in 92—96%igem Alkohol aufgeweicht werden, worauf sie vollkommen durchlässig für Krystalloide ist, während Kolloide gänzlich zurückgehalten werden. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich Hülsen jeder gewünschten Größe herstellen.

Für eine Dialyse größerer Flüssigkeitsmengen wird vorgeschlagen, an Stelle von Hülsen Membrancylinder herzustellen, die an ihren beiden Enden auf Glasrohren festgebunden und nach Art eines Kühlers mit einem weiteren Glasmantel versehen werden, durch den laufend Frischwasser fliesst, während die zu dialysierende Flüssigkeit langsam den Kollodiumcylinder durchströmt. Die Dialysengeschwindigkeit läßt sich durch Hintereinanderschalten mehrerer Kollodiumcylinder wesentlich erhöhen.

Für eine schnelle Dialyse kleiner Flüssigkeitsmengen wird ferner ein Dialysator mit einer Erwärmungsvorrichtung empfohlen, in der das dialysierende Wasser vor dem Eintritt in den Dialysator erwärmt wird, da Temperaturerhöhung den Dialyseprozeß erheblich beschleunigt.

Ein neuer Extraktionsdialysator nach H. Raab[1]) gestattet infolge Wegfalls sämtlicher Kork- und Gummiverbindungen, die durch Einheitsschliffe ersetzt sind, ein Arbeiten bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Druck. Dieser Dialysator (siehe Abb. 33) eignet sich demnach besonders für thermolabile Substanzen, da durch die seitliche Anordnung des Dialysierraumes eine Erwärmung der zu dialysierenden Substanz vermieden wird.

Die Verwendung von Einheitsschliffen ermöglicht es, sämtliche Teile außer dem eigentlichen Dialysierstück noch anderweitig zu ver-

[1]) Chem. Ztg. 55, 395 (1931).

wenden. Ferner kann man die Dialyse mühelos und ohne längere Unterbrechung quantitativ verfolgen, fraktioniert dialysieren und Trockengewichtsbestimmungen des Dialysierten durchführen, indem man den Kolben an eine andere entsprechende Einheitsschliffapparatur ansetzt und den Inhalt zur Trockne verdampft.

Die Dialysiergeschwindigkeit ist erstaunlich groß und unter Verwendung von 0,1 n-Lösungen von Rhodankalium oder Oxalsäure nach etwa 20 Stunden praktisch beendet. Als Membran verwendet man die gewöhnlichen, im Handel erhältlichen Pergamenthülsen.

H. Brückner.

Colorimetrie. Der Universalfarbmeßapparat von K. Fischer[1]) ist ein Spektrophotometer, das infolge mehrfacher Knickung des Strahlenganges handlicher ist als die bislang gebräuchlichen Konstruktionen. Es ist zur Bestimmung einer Farbe nach Vollfarbe, Schwarz- und Weißgehalt, für die Spektralanalyse und Colorimetrie, für die Photographie des sichtbaren Spektrums (Emissions- und Absorptionsspektralanalyse), sowie als Photometer z. B. für Schwärzungsmessungen von photographischen Platten zu gebrauchen.

Ein neues Titriercolorimeter beschreibt K. Mayer[2]). Die Küvetten werden in einen Metallkasten gesetzt, der am unteren Ende Schlitze für die Beobachtung trägt. Ein Prismensystem bringt die beiden Gesichtsfelder nebeneinander, eine Lupe gestattet genaues Vergleichen. Über dem Kasten sind zwei Bürettenpaare drehbar angeordnet. Statt der Vergleichslösung kann man lichtbeständige Farbfilter verwenden. Sie werden zwischen Prismensystem und Metallkasten eingesetzt.

Ein Colorimeter zur Phosphatbestimmung beschreibt H. Richter[3]). Es wurde auf Anregung der Vereinigung der Großkesselbesitzer E. V., Berlin, von der Ostwald Energie G. m. b. H., Großbothen (Sachsen), entwickelt und in den Handel gebracht.

10 *ccm* des zu untersuchenden, neutralisierten Wassers (phenolphthaleinfarblos) versetzt man mit 0,3 *g* Chlornatrium, 3—6 Tropfen (nicht mehr und nicht weniger) einer Sulfomolybdänlösung und einem Streifen Zinnfolie (die Reihenfolge muß eingehalten werden). Nach 5—10 Minuten schüttelt man um, nimmt den Zinnstreifen heraus und vergleicht die aufgetretene Blaufärbung mit den Farbtönen von Vergleichslösungen: Jeweils 10 *ccm* einer 3%igen Chlornatriumlösung, die 0,2, 0,5, 1,0 usw. bis zu 5 *mg* im Liter Phosphorpentoxyd enthalten und unter den gleichen Bedingungen mit denselben Reagenzien behandelt worden sind. Da die Vergleichslösungen in ½ Stunde um 1% nachlassen, wurde ein handliches Kästchen geschaffen, das vorn offen ist und dessen Rückwand, eine Milchglasscheibe, eine lichtbeständige Farbskala entsprechend Gehalten von 1—5 *mg* Phosphorpentoxyd trägt. Die im Reagensglas angesetzte Probe wird in dieses Kästchen eingestellt und aus 1 *m* Entfernung mit der Skala verglichen.

---

[1]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **51**, 347 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1320 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **231**, 314 (1931). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 992 (1932).

Colorimetrische Bestimmungen unter Anwendung eines besonderen Röhrchengestelles beschreiben G. Lockemann, W. Ulrich und Th. Kunzmann[1]). Das den colorimetrischen Bestimmungen zugrunde liegende Beersche Gesetz gilt nur dann voll, wenn durch Verdünnung keine Änderung (z. B. durch Dissoziation) der farbigen Komplexe bewirkt wird. Verfahren, die auf dem Vergleich von Lösungen verschiedener Schichtdicke beruhen, können deshalb in den meisten Fällen keine zuverlässigen Werte geben, namentlich, da auch das Wasser einen Teil des Lichts verschluckt. Bei Keilverfahren wird dieser Verlust durch einen zweiten Keil in umgekehrter Richtung aufgehoben. Hinzu kommt die mehr oder weniger geringe Haltbarkeit der Farbtönungen infolge Einwirkung von Licht und Temperatur. Farbige Glasflüsse als Vergleichsobjekte leiden daran, daß die Farbtöne wäßriger Lösungen mit farbigem Glasfluß nie genau zu treffen sind und daß die Durchlässigkeit derselben verschieden ist von der Durchlässigkeit wäßriger Lösungen.

Aus all diesen Erwägungen geht hervor, daß die Versuchsergebnisse am genauesten sind, wenn die colorimetrischen Messungen durch Vergleich der Farbtöne der zu untersuchenden Lösungen mit den Farbtönen der Vergleichslösungen bekannten Gehalts, die man in gleicher Weise mit den für die Entstehung des Farbtons notwendigen Reagenzien versetzt hat, bei gleichen Schichthöhen ausgeführt werden.

Dies leistet das Röhrchengestell der Verfasser, das gestattet, eine unbekannte Lösung paarweise mit 12 Lösungen von bekanntem Gehalt zu vergleichen. Betreffs der genauen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Der Apparat wird von der Firma Dr. H. Rohrbeck Nachf., Berlin N 65, Chausseestraße 88, geliefert. W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

C. Mahr. W. M. Hartmann.

Bestimmung der Alkalimetalle. Bestimmung des Natriums. N. H. Furman, E. R. Caley und I. C. Schoonover[2]) arbeiteten eine indirekte volumetrische Bestimmung des Natriums aus. Nach der Fällung des Natriums als Magnesium-Natrium-Uranyl-Tripelacetat lösten sie den Niederschlag in 2%iger Schwefelsäure und reduzierten die Lösung im Jones-Reduktor. Die Lösung wird dann durch Einleiten eines raschen Luftstromes gerührt; dabei wird etwa anwesendes dreiwertiges Uran zur vierwertigen Stufe oxydiert[3]). Nun wird eine gemessene Menge gestellter Cerisulfatlösung zugefügt, etwa 5 Minuten lang gerührt und der Überschuß der Cerisulfatlösung mit einer auf Cerisulfatlösung eingestellten Ferrosulfatlösung potentiometrisch zurücktitriert. Man kann aber auch das vierwertige Uran mit Permanganat bestimmen. Betreffs der genauen

[1]) Chem. Ztg. **57**, 18 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1344 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 302 (1932).

Fällungsbedingungen des Natriumsalzes sei auf die früheren Veröffentlichungen von E. R. Caley[1]) hingewiesen. E. R. Caley[2]) bespricht dann in einer besonderen Veröffentlichung noch die Anwendbarkeit der Magnesium-Uranylacetat-Fällung auf die Bestimmung sehr kleiner Natriummengen. Liegen mehr als 0,2 *mg* Na vor, so gibt die übliche Bestimmung noch befriedigende Ergebnisse. In besonderen Fällen lassen sich auch noch geringere Mengen bestimmen, wenn man kleinere Volumina von Lösung und Reagens braucht als üblich. Die Anwendung einer konzentrierteren Reagenslösung als der vorgeschriebenen ergibt zu hohe Werte und ist also für die Bestimmung kleinster Natriummengen nicht anwendbar.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Natriums wird nach R. A. Mc Cance und H. L. Shipp[3]) das in einer Menge von 0,01—0,8 *mg* vorliegende Natrium in neutraler oder saurer Lösung als Natriumuranylzinkacetat gefällt und das Uran des Niederschlags colorimetrisch mittels Kaliumferrocyanids bestimmt. Calcium, Magnesium und Eisen stören nicht. Phosphat wird durch Zinkacetat entfernt. Für diese colorimetrische oder für die gravimetrische Bestimmung des Natriums als Uranyl-Zink-Tripelacetat ist die Kenntnis der Löslichkeit des Tripelsalzes in Alkohol verschiedener Verdünnung u. U. von Wichtigkeit. Eine Untersuchung von G. van der Lingen[4]) ergab starke Abweichungen, wenn man gleiche Mengen Natrium anstatt in wäßriger Lösung in Alkohol verschiedener Stärke colorimetrierte. Über die Löslichkeit des Tripelsalzes in Alkohol gibt nachstehende Tabelle Auskunft:

Abs. Alkohol			100 *ccm* lösen	0,132 *g*
96 Vol.-%	Alkohol		„ „ „	0,042 „
90	„	„	„ „ „	0,062 „
80	„	„	„ „ „	0,119 „
70	„	„	„ „ „	0,194 „
60	„	„	„ „ „	0,316 „
50	„	„	„ „ „	0,967 „

G. B. van Kampen und L. Westenberg[5]) wenden die Natriumbestimmung nach E. Kahane[6]) auf die Analyse von Pflanzenaschen an. Aus der salzsauren Lösung des Glührückstandes wird durch Kochen mit gepulvertem reinsten Calciumoxyd die Phosphorsäure entfernt. (Die Reaktion der Flüssigkeit muß dabei alkalisch werden.) Im Filtrat wird das Kalium in der üblichen Weise als Perchlorat bestimmt; das Perchlorsäure enthaltende Filtrat wird nach dem Verdünnen und nach Zusatz von etwas Magnesiumoxyd (zur Verminderung der Explosionsgefahr) zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen; nach etwaigem Filtrieren wird auf 2 *ccm* eingedampft und mit 15 *ccm* Reagens das Natrium gefällt.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 303 (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 432 (1932). — [3]) Biochem. Journ. **25**, 449 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1931 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **90**, 187 (1932). — [4]) Analyst **57**, 376 (1932). — [5]) Chem. Weekbl. **29**, 385 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1660 (1932). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931).

Bestimmung des Kaliums. Die Kaliumbestimmung mittels Natriumkobaltinitrits ist seit jeher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, ohne daß diese Bemühungen bisher zu einer allgemein anerkannten Arbeitsvorschrift geführt hätten. Da der Gehalt des Niederschlags an Kalium aus dem Gewicht oder dem Permanganatverbrauch des Kobaltinitritniederschlags mittels eines empirischen Faktors berechnet wird, so führen zufällige Änderungen der Fällungsbedingungen zu schwankenden Werten. Anschließend an einige mitgeteilte Beobachtungen über den Einfluß der Fällungstemperatur und der Konzentration der Lösung auf die Löslichkeit des Niederschlags in Natriumsulfatlösung veröffentlicht W. U. Behrens[1]) eine eingehende Beschreibung des Arbeitsganges bei der Fällung des Kaliums als Kobaltinitrit, deren genaue Befolgung gleichmäßige Resultate gewährleisten soll. Die Vorschrift lautet: Die ammonsalzfreie Lösung oder das Filtrat des salzsauren Auszugs der Pflanzenaschen mit einem Kaliumgehalt unter 8 *mg* wird mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Die Fällung erfolgt in der Kälte. Man löst die eingedampften Salze in 2 *ccm* Wasser, fügt 1 *ccm* einer Lösung von 500 *g* Natriumnitrit auf 1 *l* hinzu und läßt unter dauerndem Umrühren aus einer Meßpipette rasch 2 *ccm* der aus 300 *g* Kobaltochlorid und 300 *ccm* Essigsäure in 2 *l* bestehenden Lösung zufließen. Nach ½stündigem Stehen setzt man die bedeckte Schale auf ein gut kochendes Wasserbad und läßt hier genau 3 Minuten lang stehen. Dann läßt man erkalten und filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel von 15 *ccm* Inhalt. Reste des Niederschlags spült man mit 2,5%iger Natriumsulfatlösung in den Tiegel. Währenddessen erwärmt man ein Gemisch von 70 *ccm* Wasser, 1—2 *ccm* 50%iger Schwefelsäure und einigen *ccm* mehr Permanganatlösung, als der zu erwartende Verbrauch beträgt (keinen größeren Überschuß an Permanganat verwenden!). Den Tiegel mit dem Niederschlag gibt man in das erwärmte, jedoch nicht kochende Gemisch und läßt auf dem Wasserbad bis zur Lösung des gelben Niederschlags stehen. Mit einem Teil der warmen Permanganatlösung spült man die Porzellanschale aus, um etwaige Reste des Niederschlags zu lösen. Zu der Permanganatlösung fügt man Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung und titriert nach restloser Auflösung des etwa gebildeten Braunsteins mit Permanganat zurück. Die mit 5 Vol.-% konz. Schwefelsäure versetzte Oxalsäurelösung soll genau 0,02 n sein. Die Permanganatlösung ist gegen diese Oxalsäurelösung einzustellen, indem man je 1 *ccm* (x_1) und 30 *ccm* (x_2) Permanganatlösung nach Zusatz von Wasser und Schwefelsäure genau wie bei der Analyse im nichtsiedenden Wasserbad erwärmt, mit Oxalsäure im Überschuß entfärbt (y_1 und y_2) und mit Permanganatlösung zurücktitriert. Der Umrechnungsfaktor ist dann $\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$. Mit diesem Faktor sind die bei der Analyse verbrauchten Permanganatmengen zu multiplizieren. Von diesem korrigierten Permanganatverbrauch ist das Ergebnis einer Blindbestimmung mit den Fällungsreagenzien allein abzuziehen.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 289 (1932).

Der Restverbrauch wird mit dem der nachstehenden Tabelle zu entnehmenden Faktor multipliziert. Man erhält so den Gehalt an Kali (*mg* K_2O). Faktor = 0,1525 + 0,00035 x.

x	Faktor	x	Faktor	x	Faktor	x	Faktor	x	Faktor
1	0,1529	11	0,1564	21	0,1599	31	0,1634	41	0,1669
2	0,1532	12	0,1567	22	0,1602	32	0,1637	42	0,1672
3	0,1536	13	0,1571	23	0,1606	33	0,1641	43	0,1676
4	0,1539	14	0,1574	24	0,1609	34	0,1644	44	0,1679
5	0,1543	15	0,1578	25	0,1613	35	0,1648	45	0,1683
6	0,1546	16	0,1581	26	0,1616	36	0,1651	46	0,1686
7	0,1550	17	0,1585	27	0,1620	37	0,1655	47	0,1690
8	0,1553	18	0,1588	28	0,1623	38	0,1658	48	0,1693
9	0,1557	19	0,1592	29	0,1627	39	0,1662	49	0,1697
10	0,1560	20	0,1595	30	0,1630	40	0,1665	50	0,1700

Die angegebenen Beleganalysen zeigen zwar gelegentliche Abweichungen, doch dürfte sich die Arbeitsweise für Analysen mittlerer Genauigkeit eignen.

E. M. Emmert[1]) versucht, die Kaliumbestimmung mittels Natriumkobaltinitrits dadurch zu verkürzen, daß er an Stelle einer Wägung des Niederschlags die Abnahme der Reagenskonzentration colorimetrisch ermittelt. (Natürlich werden aber dadurch die bekannten Schwierigkeiten der Methode, die auf der wechselnden Zusammensetzung des Niederschlags beruhen [vergl. den vorhergehenden Bericht über die Arbeit von Behrens] nicht vermieden. C. M.)

Zur Herstellung eines jahrelang haltbaren Natriumkobaltinitritreagenses für den Kaliumnachweis empfehlen E. Rupp und A. Poggendorf[2]) die Lösung von 5 *g* Kobaltnitrat in 2,1 *g* Eisessig und 1 *g* Wasser mit einer lauwarmen Lösung von 10 *g* Natriumnitrit in 11 *g* Wasser zu versetzen, durch Einblasen von Luft während 30 Minuten die Stickoxyde zu vertreiben, dann nach längerem Stehen zu filtrieren und mit 20 *g* reinem, frisch entwässerten Natriumsulfat zu verreiben. Die Paste wird in einem Vakuumexsiccator getrocknet und gepulvert in braunen Flaschen aufbewahrt.

Durch geeignete Kombination der Perchlorat- und der Chloroplatinatmethode gelang es G. F. Smith und A. C. Shead[3]), die Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle billiger und sicherer zu gestalten. Man wägt zuerst das Gemisch der Perchlorate beider Metalle und fällt dann das Kalium als Chloroplatinat. Diese direkte Fällung ist einer Extraktion, wie sie die Methode von R. Fresenius[4]) vorschreibt, vorzuziehen. Man verfährt wie folgt: Das Gemisch der Natrium- und Kalium-

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 573 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1206 (1932). — [2]) Apoth. Ztg. **47**, 282 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3205 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1722 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **15**, 224 (1876); **16**, 63 (1877); **21**, 234 (1882).

chloride oder -nitrate wird durch Abrauchen mit 70%iger Überchlorsäure in Perchlorat verwandelt. Die Perchlorate werden dann mit einigen *ccm* Wasser bis zur Auflösung erwärmt; die Lösung wird wieder eingedampft. Dann werden die Perchlorate 15—30 Minuten lang auf 350° erhitzt, im Exsiccator erkalten gelassen und bedeckt gewogen (Natriumperchlorat ist etwas hygroskopisch). Nach dem Wägen werden die Perchlorate in 5 *ccm* heißem Wasser gelöst. Nun fügt man 5 *ccm* 95—100%igen Äthylalkohol hinzu, erhitzt bis fast zum Sieden und setzt in kleinen Anteilen eine 10%ige alkoholische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure so lange hinzu, bis das Kaliumplatinchlorid auszufallen beginnt. Man läßt dann einige Zeit in der Wärme stehen und fügt danach weiter das Fällungsmittel in kleinen Anteilen zu, bis alles Kalium ausgefallen ist und die überstehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. (Es ist also bei dieser Methode nicht nötig, die beiden Alkalien äquivalente Menge Platinchlorwasserstoffsäure zuzugeben.) Durch Zugabe von absol. Alkohol wird die Alkoholkonzentration der Lösung dann auf 80—85% gebracht. Man hält nun die Lösung unter Umrühren dicht unter dem Siedepunkt und kühlt nach 5 Minuten auf Zimmertemperatur ab. Dann wird filtriert und mit 85%igem oder stärkerem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Rückgewinnung des Platins 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Platinchlorwasserstoffsäure wird dabei zu metallischem Platin reduziert, das abfiltriert und gewaschen wird. In dessen Filtrat kann dann noch, wenn es nötig erscheint, das Natrium bestimmt werden. Der Kaliumplatinchloridniederschlag wird 5 Minuten bei 100—130° getrocknet, um den Alkohol zu vertreiben und dann schließlich ¼ Stunde lang auf 300—350° erhitzt. Dann läßt man erkalten, wägt und berechnet das Kaliumchlorid unter Benutzung des theoretischen Faktors $2\,KCl/K_2PtCl_6 = 0{,}3067$.

Die große Ähnlichkeit der Perrhenate mit den Perchloraten veranlaßte H. Tollert[1]) die Bestimmung des Kaliums mittels Perrheniumsäure auszuarbeiten. Die Arbeitsweise ist ganz ähnlich wie bei der Bestimmung als Perchlorat. Die Löslichkeit des Kaliumperrhenats (0,302 *g* $KReO_4$ im Liter 89.7%igem Alkohol bei 18,5°) ist etwas geringer als die des Perchlorats, entsprechend sind auch Barium- und Natrium-Perrhenat schwerer löslich als die betreffenden Perchlorate. Man muß daher bei der Kaliumbestimmung mittels Überrheniumsäure die Anwesenheit von größeren Bariumsalzmengen vermeiden. Außerdem müssen natürlich Ammoniumsalze und Anionen, die in Alkohol schwer lösliche Salze bilden könnten (Sulfat), entfernt werden. Zur Kaliumbestimmung dampft man das Salzgemisch in einer Kalischale mit einem kleinen (5—10%igen) Überschuß von Perrheniumsäure auf dem Wasserbad ein. Die zur Trockne gebrachten Perrhenate werden zunächst durch Zusatz von wenig Wasser und wiederholtes Eindampfen umkrystallisiert. Der Rückstand wird dann mit 85—90%igem Äthylalkohol, der 1 Vol.-% Perrheniumsäure enthält, übergossen und mit einem Glasstab längere Zeit vorsichtig verrührt. Es ist länger zu digerieren, als es bei der Überschlorsäurefällung üblich ist,

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 140 (1932).

da $NaReO_4$ sich nur langsam löst. Der Alkohol wird dann durch einen gewogenen Filtertiegel abgegossen; die Porzellanschale wird wieder auf das Wasserbad gebracht, der Alkohol wird verjagt und das zurückgebliebene Salzgemisch mit Wasser und einigen Tropfen Perrheniumsäure umkrystallisiert und nach dem Eindampfen und Erkalten wieder wie oben mit Alkohol verrührt. Nun filtriert man endgültig ab, spült mit Alkohol nach und wäscht mit einer kleinen Menge reinen Alkohols aus, um die anhaftende Perrheniumsäure zu verdrängen. Schließlich wird bei 110° getrocknet und dann gewogen. Die Bestimmungen sind infolge des hohen Molekulargewichtes sehr genau. Die nach W. Feit[1]) hergestellte Perrheniumsäure ist stets auf einen etwaigen Kaliumgehalt hin zu prüfen.

Bei der potentiometrischen Untersuchung der Galletti-Reaktion $2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,ZnSO_4 \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 3\,K_2SO_4$ ergab sich, daß im Niederschlag die Kalium-Ionen je nach der Zusammensetzung der Lösung gegen Wasserstoff- oder Ammonium-Ion austauschbar sind. Die Anwendung dieser Reaktion zur Kaliumbestimmung, die von A. Rauch[2]) vorgeschlagen wurde, ist nach diesen, von B. Kamieński und K. Karczewski[3]) durchgeführten Untersuchungen also nicht möglich.

Nachweis und Bestimmung des Lithiums. Nach den Erfahrungen von T. Gaspar[4]) ist das Lithium mittels einer 70% Alkohol enthaltenden, ammoniakalischen Natriumarsenatlösung empfindlicher nachzuweisen als mit Phosphat. Liegt noch Magnesium neben Lithium vor, so wird das Magnesium zuerst mit einer Natriumarsenitlösung ausgefällt; im Filtrat wird das Lithium mit einem Überschuß des oben angegebenen Reagenses nachgewiesen. Man kann diese Reaktionen auch zum Nachweis von Arsenat und Arsenit nebeneinander benutzen. Man fällt das Arsenat mittels einer ammoniakalisch-alkoholischen LiCl-Lösung in der Hitze aus und weist das Arsenit im Filtrat mit $MgCl_2$ nach. Quantitativ läßt sich Li bestimmen durch Fällung mit Natriumarsenat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, Auswaschen mit Wasser und alkoholischer Ammoniaklösung, Trocknen und Wägen des Niederschlags.

C. Mahr.

Bestimmung von Rhodanid. Die volumetrische Bestimmung von Rhodanid mit Jod oder Jodat gelingt nach H. A. Pagel und O. C. Ames[5]) bei Verwendung von Borax als Puffersubstanz.

Die quantitative Oxydation von Rhodanid durch Jod verläuft in neutraler oder saurer Lösung außerordentlich langsam nach der Gleichung:

$$CNS' + 3\,J_2 + 4\,H_2O \longrightarrow SO_4'' + CN' + 8\,H^{\cdot} + 6\,J' \quad \ldots \text{(A)}$$

in schwach alkalischer Lösung geht diese Umsetzung aber verhältnis-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 271 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 137 (1932). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 77 (1927); vergl. diese Ztschrft. **72**, 56 (1927). — [3]) Roczniki Chemji **11**, 577 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 843 (1932). — [4]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 406 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1206 (1932). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2698 (1930).

mäßig schnell und ist gefolgt von dem Vorgang: $J_2 + CN' \longrightarrow CNJ + J'$ und endigt schließlich nach dem Schema:

$$CNS' + 4\,J_2 + 8\,OH' \longrightarrow SO_4'' + 7\,J' + 4H_2O + CNJ \quad \ldots \quad (B)$$

Beim Ansäuern reagiert das Jodcyan wieder sofort und quantitativ mit Jodid unter Bildung von Cyanid und freiem Jod. Das über die Reaktion A hinaus vorhandene Jod, dessen Menge bei Gegenwart eines geeigneten Puffers, in diesem Fall Borax, nur gering zu sein braucht, kann dann mit Thiosulfat zurücktitriert werden.

A. Schwicker[1]) verwendete bei der jodometrischen Bestimmung von Rhodanid als Puffersubstanz ebenfalls Borsäure in Gestalt von Borax; da aber die damit erhaltenen Resultate nicht zufriedenstellend waren, ging er zum Gebrauch von Ammonborat über. Unter Zusatz von 5—10 *ccm* n-Ammonboratlösung und einem beträchtlichen Überschuß an freiem Jod führte er die Oxydation in einem Volumen von 20—90 *ccm* aus. Die für größere Flüssigkeitsmengen erforderlichen Mengen Borat gibt er nicht an, ebenfalls fehlt ein Hinweis zur Erkennung des geringst nötigen Jodüberschusses bei unbekanntem Gehalt an Rhodanid.

Bei einer Nachprüfung haben Pagel und Ames die Brauchbarkeit der Methode bestätigt und einige Unklarheiten in der Ausführung beseitigt. So genügen 10 *ccm* n-Ammonboratlösung für ein Endvolumen von 150 *ccm*, vorausgesetzt, daß 4—5 *ccm* Jodlösung mehr zugesetzt werden, als zu der Reaktion B erforderlich sind. Dieser erforderliche Überschuß läßt sich genau genug ermitteln, wenn man zu der gleichen Menge Wasser, wie das Analysenvolumen beträgt, 5 *ccm* Jodlösung zufügt und die Farbe vergleicht. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel können Fehler entstehen. Gibt man nur die berechnete Menge Jodlösung zu, so entsteht auch eine deutliche Färbung von freiem Jod, die selbst nach 3 Minuten nicht verschwindet und den Anschein erweckt, als sei die Oxydation vollständig. Beim Ansäuern und Bestimmen des Jodüberschusses findet man aber dann nahezu 2% Rhodanid zu wenig. Pagel und Ames haben nun noch eine ganze Reihe von Versuchen unternommen, um die zur vollständigen Oxydation erforderliche Zeit, die nötige Boraxmenge und den geringst nötigen Jodüberschuß zu ermitteln. Zu allen Versuchen wurden zu der abpipettierten Rhodanidlösung (0,06733 n als Reduktionsmittel in saurer Lösung) verschiedene Mengen Borax in wäßriger Lösung und überschüssige 0,1 n-Jodlösung gegeben; das Volumen war 150 *ccm*. Die Reaktionsmischungen wurden dann in einen dunklen Schrank gestellt und nach einer bestimmten Zeit mit 10 *ccm* 6 n-Salzsäure angesäuert; der Jodüberschuß wurde sofort langsam mit Thiosulfatlösung und Stärke in der gebräuchlichen Weise zurücktitriert.

Zur Bemessung des Jodüberschusses wurde so lange Jodlösung zugegeben, bis die Jodfarbe, die anfangs sofort verschwand, nur noch langsam abblaßte, dann erfolgte eine weitere Zugabe von 10 *ccm*. Wenn

[1]) Diese Ztschrft. **77**, 278 (1929).

dann nach 2 Minuten die Farbe ebenso dunkel oder dunkler war wie die von 5 *ccm* Jodlösung in dem gleichen Volumen Wasser, so ließ man noch wenigstens 8 Minuten stehen bis zum Ansäuern und Titrieren, andernfalls mußte noch mehr Jod bis zur Erreichung der nötigen Farbstärke zugesetzt werden.

Als Musterbeispiel seien hier die Zahlen einer Titration erwähnt. Verwendet: 50 *ccm* 0,06733 n-Kaliumrhodanidlösung, 5 *g* Borax, Zeitdauer nach Zusatz der Jodlösung bis zum Ansäuern: 10 Minuten, Jodlösung zugesetzt: 49,50 *ccm* (0,1008 n), reduzierte Jodlösung: 33,37 *ccm*, berechnete Jodlösung: 33,40 *ccm*. Der Jodüberschuß zu Reaktion B ist gleich der Differenz zwischen „zugefügter" und „$^4/_3$berechneter" Jodlösung, in unserem Fall also 49,50 *ccm* — 44,53 = 4,97 *ccm*. Als Resultat dieser Versuche ergab sich, daß in einem Volumen von 150 *ccm* bei Verwendung von 5 *g* Borax und etwa 5 *ccm* Jodüberschuß (nach Reaktion B) die Umsetzung nach 10 Minuten beendet ist. Kleine Mengen Rhodanid bedürfen nur 5 Minuten Oxydationszeit, 10 Minuten sind aber doch zu empfehlen. Ein größerer Jodüberschuß (bis zu 27,7 *ccm*) schadet nichts.

Anstatt 0,1 n-Jodlösung zu verwenden, kann man auch eine äquivalente Menge 0,1 n-Jodatlösung mit 2 *g* Kaliumjodid versetzen und mit 10 *ccm* n-HCl ansäuern; dazu setzt man dann die Rhodanidlösung, in der 6 *g* Borax gelöst sind und verfährt dann weiter, wie bei der Titration mit Jodlösung angegeben. Sollte nach 2 Minuten noch nicht genügend Jod im Überschuß vorhanden sein, so setzt man noch einen zweiten Teil angesäuerte Jodidjodatlösung und auch noch 1 *g* Borax mehr zu. Die Titrationszahlen und die Genauigkeit sind dieselben wie bei Verwendung von Jodlösung.

Zum Schluß geben die Verfasser noch eine Versuchsreihe an, bei welcher die Reaktionszeit nach den Angaben von Schwicker nur 2 Minuten betrug.

Jodüberschuss in *ccm*[1])	0,0	0,0	0,2	0,5	2,0	4,0	4,0	5,0
Fehler in %	—1,7	—1,2	—0,9	—0,7	—0,3	—0,2	—0,2	—0,2

Zu 50 *ccm* Rhodanidlösung wurden die angegebenen Mengen Jodlösung (berechnet + Überschuß nach Reaktion B) gegeben; dann wurde auf 140 *ccm* verdünnt. Nach Zugabe von 10 *ccm* Ammonboratlösung (nach Schwicker) und 2 Minuten Wartezeit wurde angesäuert und titriert. Ganz genau waren die Resultate bei einem sehr geringen Überschuß von Jodlösung und Verwendung von 15 anstatt 10 *ccm* Ammonboratlösung in einem Volumen von 150 *ccm*. Ein Mindestüberschuß von 4—5 *ccm* Jodlösung ist trotzdem empfehlenswert.

Für Substanzen, in denen neben Rhodan auch die Borsäure bestimmt werden soll, ist der Gebrauch von Borax bei der jodometrischen Rhodanbestimmung nicht angebracht. A. Schwicker[2]) hatte bereits verdünntes Ammoniak zur Beschleunigung der Oxydation empfohlen, aber auch gleichzeitig davor gewarnt, weil die Möglichkeit der Bildung von explosiblem Jodstickstoff gegeben war. H. A. Pagel

[1]) 0,1 n-Lösung. — [2]) a. a. O.

und H. J. Koch[1]) wenden nun doch Ammoniak als Puffer an, setzen aber noch eine etwa äquivalente Menge Ammonsalz zu, wodurch eine Reaktion zwischen Jod und Stickstoff verhindert wird. Innerhalb weiter Grenzen von Volumen und Rhodanid gibt dieses Verfahren gute Resultate.

In alkalischer Lösung sind zu diesem chemischen Vorgang gleiche Mengen OH' und J_2 erforderlich:

(A) $CNS' + 4\,J_2 + 8\,OH' \longrightarrow SO_4'' + 7\,J' + 4\,H_2O + CNJ$;

beim Ansäuern reagiert wieder Jodcyan mit Jodid unter Bildung von freiem Jod, der ganze Vorgang verläuft demnach folgendermaßen:

(B) $CNS' + 3\,J_2 + 4\,H_2O \longrightarrow SO_4'' + CN' + 8\,H^{\cdot} + 6\,J'$.

Ein Zusatz von 20 *ccm* n-Ammoniak hat sich als am günstigsten erwiesen. Diese Menge genügt für eine große Menge Rhodanid und ist auch nicht zu viel, wenn nur wenig Rhodanid zu bestimmen ist. Größere Mengen Ammonsalze stören nicht und auch ein größerer Jodüberschuß ist ohne Einfluß auf das Resultat.

Ausführung der Rhodanidbestimmung. Die Rhodanidlösung, deren Volum 150—350 betragen kann, soll gegen Lackmus praktisch neutral sein, sie wird gegebenenfalls neutralisiert. Falls Schwermetalle vorhanden sind, die unlösliche Hydroxyde bilden, setzt man Ammoniak zu bis die Lösung schwach alkalisch ist (Lackmus) und dann die Pufferlösung, die in einer Auflösung von 1 *g* Ammonsalz (Sulfat. Nitrat oder Chlorid) in 20 *ccm* n-Ammoniak besteht. Die Mischung wird jetzt mit 0,1 n-Jodlösung in geringem Überschuß versetzt, der etwa 5 *ccm* betragen soll. Diesen nötigen Überschuß bestimmt man wie in dem vorangehenden Bericht, indem man zu der gleichen Menge Wasser 5 *ccm* Jodlösung zufließen läßt und die Farbe mit der des angestellten Tastversuchs vergleicht. Ein größerer Jodüberschuß schadet übrigens nicht. Nach 4—5 Minuten langem Stehen an einem dunklen Platz säuert man mit etwa 5 *ccm* 6 n-HCl an und titriert den Jodüberschuß sofort mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück.

Beim Gebrauch von Jodatlösung sind einige Abänderungen angebracht. Bei Abwesenheit von Salzen der Schwermetalle und schwacher Säuren kann man das Jodat-Jodidgemisch ohne weiteres zu der neutralen Rhodanidlösung geben, mit einem geringen Überschuß von Salzsäure (1—2 *ccm* über die berechnete Menge) und der Ammoniak-Pufferlösung versetzen und nach 5 Minuten mit Thiosulfat titrieren. Wenn aber Schwermetalle oder Salze schwacher Säuren vorhanden sind, so muß man die schwach alkalisch gemachte Rhodanidlösung zu der vorher angesäuerten Jodidjodatlösung zufließen lassen. Den Ammoniakpuffer kann man jeder der beiden Lösungen zumischen.

Unter Anwendung von 10—25 *ccm* 0,073 n-KCNS-Lösung, 6 *g* Ammonsalz als Puffer und 15—30 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, haben die Verfasser bei ihren Versuchen, die in einem Volumen von 150 *ccm* ausgeführt wurden, einen Minderverbrauch von 0,01—0,03 *ccm* Jodlösung gegenüber

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1774 (1931).

der theoretischen Menge von 7,29, bezw. 18,23 *ccm* festgestellt. Bei Verwendung von 50 *ccm* KCNS-Lösung betrug der Minderverbrauch 0,06—0,09 *ccm* bei 36,46 *ccm* Gesamtverbrauch. Bei Änderung des Volumens (150 und 350 *ccm*) belief sich der konstante Minderverbrauch im ungünstigsten Fall auf 0,06 *ccm* 0,1 n-Jodatlösung. Größere Mengen Ammonsalze als 1 *g* stören also nicht, ebensowenig Borax. Die Oxydation ist schon nach 2 Minuten vollständig, man wartet aber doch besser 4—5 Minuten, bevor man mit Thiosulfat zurücktitriert.

Der Einfluß verschiedener Beimengungen ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

0,07278 n-KCNS-Lösung	Volumen	Salze zugesetzt		0,1 n-Jodatlösung		
				zugesetzt	verbraucht	berechnet
ccm	*ccm*	*g*	Art	*ccm*	*ccm*	*ccm*
100	250	5	$(NH_4)_2SO_4$	105	72,71	72,78
50	150	5	„	60	36,37	36,39
50	350	5	„	55	36,32	36,39
25	350	9	„	30	18,12	18,19
25	350	2	$NaNO_3$	50	18,17	18,19
10	350	5	$(NH_4)_2SO_4$	15	7,29	7,28
25	200	2	$ZnSO_4 . 7\,H_2O$	50	18,15	18,19
25	200	2	„	30	18,13	18,19
25	200	2	$MgCl_2 . 6\,H_2O$	30	18,15	18,19
25	200	4	$Al_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$	30	18,16	18,19
25	250	3	$Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$	30	18,17 18,14	18,19
25	250	3	$NaC_2H_3O_2 . 3\,H_2O$	50	18,14	18,19

Eine große Tonerdefällung ist also ohne Einfluß auf die Vollständigkeit der Oxydation, aber selbst schon geringe Mengen von Nickel, Kobalt und Mangan beeinträchtigen die Resultate derart, daß die Methode unverwendbar wird. W. M. Hartmann.

Sulfit. J. Lukas[1]) bringt bei der jodometrischen Bestimmung von Sulfit die altbekannte Tatsache wieder in Erinnerung, daß man zu niedrige Resultate erhält, wenn man die wäßrige Lösung des Sulfits titriert. Man trägt deshalb besser das feste Salz in überschüssige Jodlösung ein und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Die Oxydation der wäßrigen Sulfitlösung kann man aber auf ein Minimum beschränken, wenn man 5—10% Alkohol oder 2—4% Erythrit, Glykol oder Rhamnit zugibt. Am besten wirkt Erythrit; die Schutzwirkung hält jedoch auch nicht länger als 6 Stunden an. Die luftbeständigste Form des Sulfits ist das Pyrosulfit $Na_2S_2O_5$ oder $Na_2S_2O_5 . \frac{1}{2}\,H_2O$.
W. M. Hartmann.

[1]) Chemické Listy **26**, 26 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1806 (1932).

Die Anwendung von Benzidin zur Untersuchung von Mineralien bespricht M. Dominikiewicz[1]). Sie ist zum Nachweis von Metallen aber nur bei Gegenwart von Oxyden oder Hydroxyden geeignet. Käuflicher Braunstein wird durch Benzidinlösung blau gefärbt, eine Überführung in $Mn(OH)_2$ ist nicht notwendig[2]).

Bei seinen Untersuchungen zum mikrochemischen Nachweis von Carbonaten versuchte der Verfasser die Rolle des Sauerstoffs bei der Benzidinreaktion auf Metalle zu ergründen. Geglühter Rhodochrosit wird durch Benzidinlösung sofort blaugrün gefärbt, aber auch Siderit gibt die Reaktion, wenn auch weniger intensiv. Wird aber Siderit mit Natronlauge in Gegenwart eines Tropfens Brom behandelt, so wird er anschließend durch Benzidin nicht mehr gefärbt, weil in diesem Fall bei Einwirkung der sauren Benzidinlösung keine Sauerstoffentwicklung stattfindet.

H_2O_2 und BaO_2 reagieren nicht mit dem Benzidinreagens, wohl aber PbO_2 und Pb_3O_4, bei denen der freiwerdende Sauerstoff ebenfalls die Ursache der Blaufärbung ist.

Die Benzidinreaktion eignet sich zum Nachweis von Cerussit und bleihaltigen Carbonaten, wie Plumbocalcit. Die Kryställchen werden kurze Zeit mit Bromlauge erhitzt, ausgewaschen und dann mit einer Lösung von essigsaurem Benzidin übergossen. Es entsteht eine blaugrüne Färbung, die rasch in Tiefviolett übergeht.

Ozon ist ohne Einwirkung auf Benzidin. Chromit und Cassiterit reagieren nicht, Ilmenit gibt die Reaktion, ebenso Pyrolusit, dieser aber weniger stark als gefälltes Mangandioxyd. Manganit, Hausmannit und Psylomelan geben eine intensive Reaktion, Goethit, Limonit, Hämatit und Magnetit reagieren mit Benzidin nur in Gegenwart von Mangan. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Stettiner.

Verbrennung auf nassem Wege. Zur Bestimmung organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure gibt V. Michl[3]) an, daß Essigsäure in freiem und gebundenem Zustand erst nach Zugabe von Silbernitrat und längerem Sieden quantitativ oxydiert wird. Dieses Verfahren ist jedoch auf manche Alkaloide nicht anwendbar. Rückschlüsse auf die Konstitution der zu verbrennenden Verbindung ergeben sich aus dem partiellen Angriff der Chromsäuremischung. Stoffe, deren Oxydation unter Entstehung von Propionaldehyd als Zwischen-

[1]) Przemysl Chemiczny **13**, 233 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 590 (1930). — [2]) F. Feigl, Chem. Ztg. **44**, 689 (1920). — [3]) Časopis Československého Lékárnictva **12**, 57 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 257 (1932).

produkt vor sich geht, verbrauchen mehr als die theoretisch errechnete Menge Chromsäure.

Für die Bestimmung von Naphthalinderivaten in Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie hat R. Lantz[1]) zwei Verfahren ausgearbeitet, die auf sehr geringe Substanzmengen anwendbar sind. Nach dem ersten genaueren oxydiert man mit überschüssiger Chromsäure und titriert den unverbrauchten Überschuß jodometrisch zurück; nach dem zweiten, weniger genauen aber bequemeren Verfahren titriert man direkt mit Chromsäure unter Tüpfeln gegen Kaliumjodid-Stärkelösung.

Auf Grund von Versuchen über den Einfluß der Konzentration und der Erwärmung auf den Titer der Chromsäurelösung wird folgendes Verfahren angegeben: In 50 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure löst man z. B. von einem zu untersuchenden Naphthalinsulfonat eine Menge, die etwa 1 *g* Naphthalin entspricht. Aus einer Bürette mit Capillarhahn gibt man nun die Chromschwefelsäure (69 *g* CrO_3 in 100 *ccm* konz. H_2SO_4) unter genauer Beachtung der Abtropfzeit zu. Man schüttelt um und erwärmt $^3/_4$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad, kühlt ab und gießt in einen 250 *ccm*-Meßkolben, der bereits Wasser enthält. Nach erneutem Abkühlen füllt man auf und titriert 10 *ccm* mit 0,1 n-Thiosulfatlösung nach dem Zugeben von 5 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung. In gleicher Weise wird eine Blindprobe durchgeführt. Um die Eigenzersetzung der Chromsäure beim Erwärmen zu berücksichtigen, addiert man zu der Zahl der verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung einen aus nachstehender Tafel ersichtlichen Prozentsatz.

Verbraucht *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung	% dieser Zahl zu addieren:
5	0,3
10	0,5
15	0,6
20	0,7

Da ein Molekül Naphthalin oder Naphthalinsulfosäure 24 Atome Sauerstoff verbraucht, ist die vorhandene Menge Naphthalin $N = \frac{B - A}{150}$, worin A den korrigierten Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung bei der eigentlichen Analyse, B den korrigierten Verbrauch bei der Blindbestimmung bedeutet.

Zur direkten Titration werden 5 *ccm* einer wäßrigen Lösung, die etwa 0,1 *g* Naphthalinsulfonat enthält, mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure gemischt und auf 150—155° erwärmt. Unter Schütteln gibt man zu der heißen Flüssigkeit langsam eine titrierte etwa 2 n-Chromsäurelösung, bis sich ein Überschuß an Chromsäure 5 Minuten lang hält. H. Stettiner.

Kohlenwasserstoffe. Die Meßgenauigkeit bei der Feststellung der Bruttoformel von Kohlenwasserstoffen aus Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung wird von E. W. Washburn[2]) ausführlich behandelt. Der Verfasser

[1]) Chim. et Ind. **27**, 775 (1932). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **5**, Nr. 236, 867 (1930).

gibt mit mathematischer Begründung und unter Hinweis auf eine frühere Arbeit[1]) ein rechnerisches Verfahren an, die Bruttoformel von Kohlenwasserstoffen bis zu 100 C-Atomen aus Molekulargewichts- und Wasserstoffbestimmung zu ermitteln. Eine tabellarische Übersicht über die zu den Molekulargewichten von 16 bis 304 gehörigen Werte von n, $2n + x$ (entsprechend C_nH_{2n+x}) und h $\left(\text{definiert als } \frac{\%H}{100}\right)$ gestattet es, in bestimmten Fällen ohne Wasserstoffbestimmung auszukommen. Auch die Durchführung einer Elementaranalyse allein genügt in besonderen Fällen. Die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung braucht 0,5—1% nicht zu überschreiten; die der Verbrennung muß $\pm$ 0,0008 Einheiten von h betragen. Voraussetzung für die Gültigkeit der Rechnungen ist die Isolierung des betreffenden Kohlenwasserstoffindividuums in genügend reiner Form.

Für die Bestimmung dreier gasförmiger Kohlenwasserstoffe nebeneinander durch Verbrennung gibt K. A. Kobe[2]) eine Berechnungsweise an. Für drei Kohlenwasserstoffe C_aH_b, C_cH_d und C_eH_f, die in den Mengen x, y und z vorliegen, gelten die Gleichungen:

$$x = \frac{V\left(c - e + \frac{cf - de}{4}\right) + C\left(\frac{d - f}{4}\right) + U(e - c)}{D},$$

$$y = \frac{V\left(e - a + \frac{be - af}{4}\right) + C\left(\frac{f - b}{4}\right) + U(a - e)}{D},$$

$$z = \frac{V\left(a - c + \frac{ad - bc}{4}\right) + C\left(\frac{b - d}{4}\right) + U(c - a)}{D} \quad \text{und}$$

$$D = \frac{ad + be + cf - af - bc - de}{4},$$

worin V das angewendete Gasvolumen, C das Volumen des entstandenen Kohlendioxyds und U die Volumkontraktion bei der Verbrennung bedeuten. Für Gase wie CO, CO_2, H_2, Formaldehyd usw. sind für a und b einzusetzende Werte im Original angegeben. Falls Stickstoff zugegen ist, lauten die Gleichungen:

$$x = \frac{C\left(e - c + \frac{f - d + de - cf}{4}\right) + U\left(\frac{af - be}{4}\right) + W\left(e - a + \frac{be - af}{4}\right)}{D},$$

$$y = \frac{C\left(a - e + \frac{b - f + af - be}{4}\right) + U\left(\frac{af - be}{4}\right) + W\left(e - a + \frac{be - af}{4}\right)}{D},$$

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **4**, 221 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 262 (1931).

$$z = \frac{C\left(c - a + \frac{d - b + bc - ad}{4}\right) + U\left(\frac{bc - ad}{4}\right) + W\left(a - c + \frac{ad - bc}{4}\right)}{D},$$

worin W das Volumen des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs ist. Als Verbrennungsverfahren ist die langsame Verbrennung nach M. Shepherd[1]) gegenüber der Explosionsmethode zu bevorzugen. Fehler können dadurch entstehen, daß beim Mischen von CO_2 und N_2 oder O_2 eine Volumzunahme eintritt, oder dadurch, daß CO wegen des geringeren Molekularvolumens von CO_2 nicht ein dem eigenen gleiches Gasvolumen liefert.

Bei der Bestimmung kleiner Mengen Methan in Gasgemischen trennt H. R. Ambler[2]) zunächst Wasserstoff und Kohlenoxyd nach E. Jäger[3]) durch Oxydation bei 300° über Kupferoxyd ab, entfernt das entstandene Kohlendioxyd und bestimmt das Methan durch Verbrennung mit Sauerstoff am Platinkontakt. Die Abtrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff wird im Verbrennungsrohr bewerkstelligt; in diesem befindet sich auch das Alkali zur Absorption des Kohlendioxyds [z. B. in Form von Askarit[4]), eines Ätznatron-Asbest-Präparates]. Das Gas wird, um eine sichere Entfernung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu gewährleisten, mehrmals durch das Verbrennungsrohr geleitet; dann wird der nur aus Methan und Stickstoff bestehende Gasrest in einer Verbrennungspipette nach H. R. Ambler[5]) oder Haldane[6]) mit eingeleitetem Sauerstoff durch einen elektrisch auf helle Gelbglut erhitzten Platindraht verbrannt. Der Methangehalt ergibt sich durch Messung des entstandenen Kohlendioxyds. Die Genauigkeit des Verfahrens hängt weitgehend vom Stickstoffgehalt des zu untersuchenden Gases ab. Bei einem N_2-Gehalt von 10% sollen 0,0025% Methan leicht zu bestimmen sein.

Die Trennung normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe bei der fraktionierten Destillation im Hochvakuum haben Helen S. Gilchrist und Berta Karlik[7]) durch Röntgenstrahlenanalyse der einzelnen Fraktionen verfolgt. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der geringe Substanzmengen aus einem elektrisch geheizten Platintiegel destilliert und auf einer mit Kohlendioxydschnee gekühlten Glasplatte niedergeschlagen werden können. Verschiedene Gemische von Eikosan und Triakontan wurden bei 10^{-4} *mm* Druck in drei Fraktionen getrennt. Deren Röntgenanalyse zeigte, daß bei geeigneten Erhitzungsbedingungen Mischungen im Verhältnis von 50% Eikosan und 50% Triakontan bis zu Mischungen von 1,3% Eikosan und 98,7% Triakontan sauber getrennt werden können.

Zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in Alkohol, der mit solchen und mit acetonhaltigem Holzgeist denaturiert

---

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **6**, 121 (1931); vergl. diese Ztschrft. **87**, 370 (1932). — [2]) Analyst **56**, 635 (1931). — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **41**, 764 (1898); vergl. diese Ztschrft. **43**, 775 (1904); **48**, 233 (1909). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 52 (1929). — [5]) Analyst **54**, 517 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **87**, 369 (1932). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 152 (1930). — [7]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 1992.

ist, hat R. W. Hoff[1]) eine Ergänzung zu dem Verfahren von F. W. Babington und A. Tingle[2]) ausgearbeitet, da dieses bei Gegenwart von Aceton versagt. Um dasselbe durchführen zu können, wird das Aceton durch Aluminiumamalgam in höher siedende Stoffe (es scheint hauptsächlich Phoron zu entstehen) verwandelt oder durch Hydroxylamin gebunden.

Das Amalgam wird kurz vor dem Gebrauch durch Zugeben von 5 *g* Aluminiumfolie zu gesättigter Mercurichloridlösung hergestellt. Man wäscht es nach dem Absitzen mit Wasser und bringt es in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben. Man gibt 100 *ccm* des zu untersuchenden Alkohols und 100 *ccm* 2 n-Kalilauge zu und entwickelt durch Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad eine Stunde lang Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch. Nach dem Erkalten spült man das Kühlerrohr mit 20 *ccm* Alkohol, darauf mit 200 *ccm* Wasser in den Kolben und füllt auf 400 *ccm* auf. Man destilliert nunmehr 40 *ccm* ab. Diese werden in zwei Portionen von je 20 *ccm* in Röhren aufgefangen, die mit einer Einteilung in 0,1 *ccm* versehen sind. Diese Destillate enthalten die gesamten Kohlenwasserstoffe des Musters, die nun nach Babington und Tingle bestimmt werden können. Wegen des Lösungsvermögens der Solventnaphtha für Alkohol muß bei Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs die gefundene Prozentzahl mit 0,95 multipliziert werden.

Für die Anwendung von Hydroxylamin wird folgendes Verfahren empfohlen: Ein Muster Alkohol von 100 *ccm*, aus dem gegebenenfalls Terpentinöl vorher entfernt worden ist, wird im 500 *ccm*-Kjeldahlkolben mit etwas mehr als der theoretisch nötigen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Man gibt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und Kalilauge bis zur Rötung zu, füllt auf 400 *ccm* auf und destilliert. Die ersten zwei Fraktionen von je 20 *ccm* werden aufgefangen; in ihnen wird der Kohlenwasserstoff bestimmt.

Ein spektrometrisches Verfahren zur Bestimmung von Benzol in alkoholischer Lösung begründen G. Groh und E. Faltin[3]) auf der charakteristischen Absorption des Benzols im Ultraviolett. Benzolgehalte bis hinab zu 0,01 *g* im *l* lassen sich durch Messung des Extinktionskoeffizienten im Hilgerschen Quarzspektrographen leicht und schnell bestimmen.

Nachweis und Bestimmung von m-Xylol in Xylolgemischen führt H. Ph. Reichel[4]) auf folgende Art durch: m-Xylol läßt sich praktisch quantitativ zu 2,4,6-Trinitro-m-xylol nitrieren. Dieses ist — besonders in Aceton — schwerer löslich, als die Nitrierungsprodukte der anderen Xylole. Verunreinigungen geben meist nur Oxydationsprodukte. Man nitriert 5 *ccm* des zu untersuchenden Xylols, die in 20 *ccm* Essigsäure gelöst sind, bei 15°, indem man unter Kühlung in Eiswasser 25 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,5) und danach 40 *ccm* konz. Schwefelsäure langsam

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 242 T (1931). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 555 (1919); vergl. diese Ztschrft. **62**, 81 (1923). — [3]) Magyar Chem. Folyoirat **36**, 156 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 490 (1931). — [4]) Chem. Ztg. **55**, 744 (1931).

zulaufen läßt. Man läßt 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt 1—2 Stunden auf dem kochenden Wasserbad. Darauf kühlt man in Eiswasser, verdünnt mit 450 *ccm* Wasser und läßt ½ Stunde unter Kühlung stehen. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit 150 *ccm* Wasser in einzelnen kleinen Mengen säurefrei gewaschen. Der Krystallkuchen wird zur Reinigung im 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben 30 Minuten mit 100 *ccm* Aceton auf dem Wasserbad digeriert. Man läßt unter Eiskühlung krystallisieren. Das ungelöste Trinitro-m-xylol saugt man ab, trocknet 1 Stunde bei 95° und wägt. Man erhält aus 5 *ccm* reinem m-Xylol 9,2 *g* Nitroverbindung (theoretischer Wert 9,8 *g*; die restlichen 0,6 *g* sind im Aceton gelöst). Den %-Gehalt an m-Xylol in Gemischen berechnet man, indem man zur gefundenen Menge Trinitro-m-Xylol für je 100 *ccm* angewendeten Acetons 0,6 *g* addiert und die Summe mit 10,2 multipliziert. Bei Vorhandensein von viel p-Xylol empfiehlt sich zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton. H. Stettiner.

Naphthole und Naphtholderivate. β-Naphthol weist G. de Haas[1]) nach folgendem einfachen Verfahren nach: 1 *ccm* wäßrige, nötigenfalls mit etwas Alkohol hergestellte Lösung wird mit 5 *ccm* Eisessig versetzt und mit 5 *ccm* Schwefelsäure unterschichtet. An der Grenzfläche erscheint ein hellgrüner Ring; nach dem Umschütteln fluoresciert die ganze Mischung. α-Naphthol, Guajacol, Thymol und Phenol zeigen die Färbung nicht. Noch 0,001% β-Naphthol ist auf diese Art nachweisbar. N. Schoorl[2]) empfiehlt, an Stelle des reinen Eisessigs gewöhnlichen, mit Spuren Acetaldehyd versetzten zu verwenden, da dann die Reaktion schneller und eindeutiger eintritt.

Durch potentiometrische Verfolgung der Bromaufnahme von β-Naphtholsulfosäuren haben J. S. Harland, St. D. Forrester und D. Bain[3]) in Fortsetzung früherer Arbeiten[4]) gezeigt, daß auch Schaeffersche Säure, R-, F-, und/oder Oxy-Tobiassäure [Naphthol-(2)-sulfosäure (1)] in Gegenwart von Croceinsäure, G-Säure und/oder Trisulfosäuren quantitativ bromiert werden können. Es lassen sich also durch diese Reaktion diejenigen Sulfonierungsprodukte des β-Naphthols, die eine Sulfogruppe in 8-Stellung aufweisen, von denjenigen trennen, die keine Sulfogruppe am C-Atom 8 besitzen. H. Stettiner.

Organische Metallverbindungen. Natrium, z. B. in barbitursauren Salzen, bestimmen D. L. Tabern und E. F. Shelberg[5]) mit Uranylacetat nach folgender Modifikation des Verfahrens von E. Kahane[6]): 0,1 *g* des Musters wird in 5—10 *ccm* Alkohol gelöst und mit 3 *ccm* Fällungsreagens im Becherglas ½ Stunde unter gelegentlichem Umrühren in Eiswasser gekühlt. Der Niederschlag wird in einen Gooch tiegel filtriert, mit 5—10 *ccm* Fällungsreagens, dann mit 95%igem Alkohol gewaschen

[1]) Pharm. Weekbl. **68**, 29 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1488 (1931). — [2]) Pharm. Weekbl. **68**, 279 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1402 (1932). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 100 T (1931). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 410, 423 T (1930); vergl. diese Ztschrft. **85**, 102 (1931). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 278 (1931). — [6]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **11**, 425 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931).

und bei 105° getrocknet. 1 *g* des Niederschlags entspricht dann 0,0153 *g* Natrium. Das Fällungsreagens wird folgendermaßen hergestellt: 32 *g* krystallisiertes Uranylacetat, 100 *g* Magnesiumacetat, 20 *ccm* Essigsäure und 500 *ccm* 90%iger Alkohol werden mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt und vor Gebrauch bei 20° filtriert. Der Arbeitsvorschrift geht eine kritische Besprechung der bekannten Verfahren voran.

Kupfer. Eine ausführliche Besprechung der bekannten Verfahren zur Bestimmung des Kupfers in organischen Substanzen (Tier- und Pflanzenteilen) bringen St. Ansbacher, R. E. Remington und F. B. Culp[1]). Die Verfasser selbst ziehen die Zerstörung der organischen Substanz auf nassem Wege der Veraschung im Muffelofen vor. Anschließend wird das Kupfer wie üblich mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in einen Filtertiegel gebracht und nach dem Auswaschen getrocknet. Der Niederschlag wird sodann in rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung aus dem Tiegel in ein Schälchen gespült (auf Luftabschluß achten!). Den Inhalt des Schälchens verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. Zur Bestimmung des Kupfers in dieser Lösung hat das Chromotropverfahren[2]) die besten Werte geliefert. Man setzt zu einem aliquoten Teil im Reagensglas 3 Tropfen Ammoniak und titriert mit Chromotropreagens. Dieses wird wie folgt hergestellt: 0,37 *g* nitrosochromotropsaures Natrium werden in wenig Wasser gelöst. Man gibt 1 *ccm* 2 n-Sodalösung, 0,5—0,6 *ccm* 2 n-Natriumnitritlösung und einen kleinen Überschuß verdünnter Essigsäure zu. Nach 24 Stunden filtriert man, macht mit Soda schwach alkalisch und verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm*. 34 *ccm* dieser Lösung werden mit Wasser und 50 *ccm* Alkohol auf 1 *l* verdünnt. Zur Bestimmung des Titers versetzt man 1,00 *ccm* einer Standardkupferlösung (entsprechend 49,1 γ Cu) in einem Reagensglas mit 3 Tropfen konz. Ammoniak und titriert mit dem Reagens. Die ersten Tropfen geben eine permanganatartige Färbung, die von der Vereinigung von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion mit dem Nitrosochromotropsalz herrührt. Der Endpunkt gibt sich durch einen Umschlag nach Braun zu erkennen, der durch das überschüssige Reagens hervorgerufen wird. Die genaue Erkennung des Endpunktes erfordert einige Übung. Das Verfahren gestattet, Kupfer auf 0,5 γ genau zu bestimmen.

Arsen. Zur Bestimmung von Arsen gibt H. N. Das-Gupta[3]) an, daß die meisten Organoarsenderivate mit fünfwertigem Arsen in Salzsäure löslich sind und in dieser Lösung jodometrisch titriert werden können. Der Verfasser empfiehlt, zur Analyse 0,01—0,02 *g* Substanz in 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19) in der Wärme zu lösen.

Nach einer weiteren Arbeit des gleichen Verfassers[4]) oxydiert man Verbindungen mit dreiwertigem Arsen mit Wasserstoffperoxyd, um sie

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 314 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 310 (1931). — [3]) Journ. Indian chem. Soc. **9**, 95 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1808 (1932). — [4]) Journ. Indian chem. Soc. **9**, 203 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2213 (1932).

dann nach obigem Verfahren zu bestimmen. Das überschüssige Wasserstoffperoxyd wird vor Zugeben der Säure mit Kaliumjodidlösung reduziert: das entstandene Jod entfernt man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Das Verfahren soll besonders gut auf Phenarsazinderivate und arsenhaltige Chinolinverbindungen anwendbar sein.

Quecksilber in Pflanzengeweben weist L. Petri[1]) in kleinsten Spuren nach, indem er den Pflanzensaft warm mit Salzsäure behandelt und danach einige Stunden ein Silberblättchen einlegt. Geringste Spuren Quecksilber geben sich dann im Spektralapparat durch das Auftreten der grünen, größere Mengen auch durch Erscheinen der blauen Quecksilberlinie zu erkennen (546 $m\mu$, bezw. 446 $m\mu$). Auch mit Joddampf läßt sich das Quecksilber auf dem Blech nachweisen.

Quecksilber in organischen Verbindungen bestimmen E. P. Fenimore und E. C. Wagner[2]) quantitativ durch Destillation mit wasserfreier Salzsäure und anschließende Fällung nach G. S. Jamieson[3]). Die in Abb. 34 dargestellte Apparatur ist bei f an eine Anlage zur Erzeugung eines gleichmäßigen Stromes von trockenem Chlorwasserstoffgas angeschlossen. Der Trichter F faßt 25 *ccm*, der Kolben G 100 *ccm*. H und I sind Schliffverbindungen. K faßt 6—7 *ccm*, die Vorlage M, die in einen Becher O mit kaltem Wasser getaucht ist, 150 *ccm*. Man füllt M mit 20 *ccm*, N mit 5 *ccm* Wasser. Die Substanz wird in ein Glasröhrchen eingewogen (entsprechend nicht mehr als 0,15 *g* Hg) und im Kolben G in 4—5 *ccm* rauchender Schwefelsäure gelöst. Man kühlt ab und gibt 10 *g* Ammoniumpersulfat und darauf 15 *ccm* konz. Schwefelsäure so zu, daß der Schliff H abgespült wird. Dann wird die Apparatur zusammengesetzt und der Trichter F mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure gefüllt. Man erwärmt G vorsichtig, bis die Oxydation einsetzt, und reguliert diese durch Erwärmen und Abkühlen. Ist sie beendet, so wird F geöffnet, und ein Salzsäuregasstrom von 2—3 Blasen je Sek. in Gang gesetzt. Der Kolben wird stark erhitzt, bis Schwefelsäure überdestilliert, die das Mercurichlorid mitführt. Wenn sich im Gefäß K 5—6 *ccm* angesammelt haben, wird der Vorgang unterbrochen und der Apparat bei I auseinandergenommen.

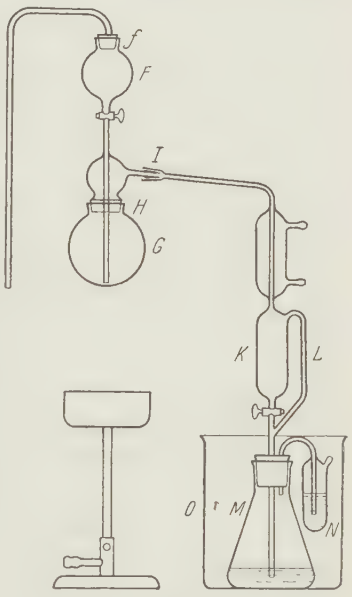


Abb. 34.

[1]) Atti de R. Accad. dei Lincei. Rendic. [6] **13**, 331 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1885 (1931). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2468 (1931). — [3]) Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 296 (1919); vergl. diese Ztschrft. **62**, 399 (1923).

War in der Substanz kein Jod vorhanden, so läßt man unter Kühlung die Säure aus K nach M tropfen und spült mit Wasser nach. Man drückt die Lösung aus M durch Einblasen von Luft in N mehrere Male nach K und läßt sie wieder zurückfließen, löst die Vorlage M und spült aus den übrigen Teilen sorgfältig mit Wasser alles Quecksilbersalz hinein. Die entstandene schweflige Säure wird mit Bromwasser oxydiert. Man neutralisiert dann mit gesättigter Natronlauge unter Kühlen, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, macht mit Salzsäure eben sauer und gibt noch 5 *ccm* 6 n-Salzsäure dazu. In der Kälte gibt man zu der Lösung, deren Volumen 100 *ccm* nicht überschreiten soll, 25 *ccm* Jamiesonreagens (73 *g* $ZnSO_4.7\,H_2O$ + 125 *g* KSCN im *l*). Nach mindestens 30 Minuten filtriert man den Niederschlag ab und spült und wäscht mit einer Lösung von 2 *ccm* Reagens in 450 *ccm* Wasser. Filter und Niederschlag werden im 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit 45 *ccm* kalter Salzsäure (1 Raumteil Wasser und 3,5 Raumteile konz. Salzsäure) und 6—7 *ccm* Chloroform behandelt. Unter Schütteln titriert man mit eingestellter Kaliumjodatlösung bis zur Entfärbung des Chloroforms.

Das Versagen dieses Titrationsverfahrens gegenüber Mercurijodid macht es notwendig, bei Gegenwart von Jod folgendermaßen zu arbeiten: Nachdem der Inhalt von K nach M entleert worden ist, führt man bei I 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung ein, drückt die Flüssigkeit von M nach IKL und läßt sie dort, bis alles Mercurijodid gelöst ist. Zur Entleerung der Apparatur verfährt man wie oben beschrieben. Die schweflige Säure wird mit starker Jod-Jodkaliumlösung oxydiert; sodann wird 1 *g* Zinkstaub, in Wasser suspendiert, langsam zugegeben. Man deckt den Kolben zu; wenn die Wasserstoffentwicklung nachläßt, filtriert man in einen Glasfiltertiegel und wäscht mit Wasser nach. Der Tiegel samt Inhalt (Amalgam, Zink und etwas brauner Niederschlag) wird im bedeckten Becherglas mit 25 *ccm* 6 n-Salzsäure vorsichtig angewärmt, bis das Amalgam zu einer moosartigen Masse zusammengesintert ist. Man saugt nun die Säure ab, wäscht mit Wasser nach, löst den Filterinhalt in einigen *ccm* Bromwasser und heißer konz. Salpetersäure (bis 5 *ccm*); die Hauptmasse des Amalgams wird vorher entfernt und mit der Spülflüssigkeit bis zur Lösung erwärmt. Man erwärmt mit starker Natronlauge, neutralisiert mit 2 *ccm* 6 n-Salzsäure (diese Säuremenge soll nicht überschritten werden), kühlt und verdünnt auf 50 *ccm*. Das Quecksilber wird mit 25 *ccm* Jamiesonreagens (in diesem Fall 29 *g* $ZnSO_4.7\,H_2O$ + 50 *g* KCNS im *l*) gefällt und wie oben titrimetrisch bestimmt.

Quecksilber und Halogen bestimmt G. Illari[1]), indem er die organische Substanz in konz. Salpetersäure (D 1,4) elektrolytisch oxydiert. Das Quecksilber wird kathodisch abgeschieden und gewogen, das Halogen wird als Gas in 25%iger Kalilauge aufgefangen, die in 40 *ccm* 0,5 *g* As_2O_3 enthält. Die Absorptionslösung wird mit 20 *ccm* 25%iger Kalilauge aufgenommen. Nach der Vereinigung mit der elektrolysierten Lösung titriert man das Halogen nach Volhard. Die Elektro-

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 261 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1481 (1932).

lyse selbst geht in einem Röhrchen vor sich, das in geeigneter Weise mit einer als Absorptionsgefäß dienenden Kugel verbunden ist. Die Spannung beträgt 125 V bei 0.5 Amp. Stromstärke. Die Elektrolyse ist beendet, wenn (meist nach 1—4 Stunden) die Flüssigkeit klar ist. Chlorverbindungen oxydiert man in alkalischem Medium, bestehend aus 5 *ccm* Salpetersäure, 10 *ccm* kalt gesättigter Natriumpyrophosphatlösung und 10 *ccm* Ammoniak (D 0,91) bei 1,5—2 Amp. Vor der Halogenbestimmung wird dann mit Salpetersäure angesäuert. Auch Arsen läßt sich mitbestimmen: man scheidet dann die Metalle mit 1,7—1,8 V bei 0,05 Amp. ab. Die arsenige Säure im Absorptionsgefäß wird fortgelassen. Man gießt die Lösung nach der Elektrolysierung in Wasser und bestimmt das Arsen als Magnesiumpyroarsenat. Auch kann hierbei Schwefel als Bariumsulfat bestimmt werden.

Wismut in kleinen Mengen läßt sich in organischen Stoffen, ohne daß diese zerstört werden müssen, nach einem Verfahren von N. A. Waljaschko und P. K. Wirup[1]) bestimmen. 30 *g* Substanz (z. B. tierische Organe) werden zerkleinert, mit Wasser verdünnt und mit 5 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert. Nach dem Zusetzen von 5 *ccm* 1%iger Kupferchloridlösung kocht man auf, taucht eine mit Glaspapier gereinigte Platte aus Elektrolytkupfer ein (4 *qcm* je *mg* Bi) und kocht 1 Stunde unter Rühren. Danach wird die Platte mit Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak bis zur schwachen Trübung, dann mit 12—13 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Den Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure, gibt 10 Tropfen 5—6%ige Schwefelsäure und 3—4 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und bestimmt den Wismutgehalt colorimetrisch durch Vergleich mit bekannten Lösungen. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,9%; 0,5 *mg* Bi sind qualitativ, 2 *mg* quantitativ in 100 *ccm* Material bestimmbar. H. Stettiner.

Nitroverbindungen. Eine ausführliche Übersicht über die Farbreaktionen von 132 organischen Nitroverbindungen mit Ammoniak und Kalilauge in Alkohol- und Acetonlösung bringt L. Desvergnes[2]). Die Angaben werden für Temperaturen von 15—20° und von 40° gemacht. H. Stettiner.

Für die Identifizierung von Indoläthylamin wurde es gelegentlich biochemischer Untersuchungen notwendig, dessen Pikrat in das Pikrolonat zu überführen. Hierfür geben L. Klein und J. F. Wilkinson[3]) folgendes Verfahren an: 0,35 *g* Indoläthylaminpikrat werden in 250 *ccm* kochendem Wasser, das 3 *ccm* 2 n-Schwefelsäure enthält, gelöst. Nach dem Abkühlen auf 60° gibt man 0,27 *g* Nitron, in 4 *ccm* 5%iger Essigsäure gelöst, zu. Man kühlt weiter ab, filtriert vom Pikrat des Nitrons ab und behandelt das Filtrat mit 0,22 *g* Pikrolonsäure in etwas warmem Alkohol. Über Nacht scheidet sich eine geringe Menge eines klebrigen Nieder-

[1]) Ukrain. chem. Journ. **5**, Wissenschaftl. Teil 275 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3491 (1931). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **13**, 321 (1931). — [3]) Analyst **57**, 27 (1932).

schlags ab, der verworfen wird. Die klare Flüssigkeit wird im Vakuum unterhalb 40° auf 100 *ccm* eingeengt und abgekühlt. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus heißem Wasser umkrystallisiert. H. Stettiner.

Phenole. Eine Übersicht über die Farbreaktionen der technisch wichtigsten Phenole bringen M. François und Laure Seguin[1]). Die Reaktionen mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure, mit konz. Schwefelsäure und mit Chloroform bei Gegenwart festen Kaliumhydroxyds werden in Tabellen mit genauer Bezeichnung der Farbtöne und ihrer Verteilung auf die einzelenn Bestandteile des Reaktionsgemisches aufgeführt.

Die Empfindlichkeit einer Anzahl Reagenzien zur Prüfung auf Phenol (entnommen dem Reagenzienverzeichnis der Firma Merck, 1908) hat J. Contzen[2]) geprüft. Hierbei zeigte sich, daß bei Anwendung von 1 *ccm* Phenollösung mit 0,1 *mg* Phenolgehalt die Reaktionen nach Landolt (Fällung von Tribromphenol mit Bromwasser) und nach Udransky (Blaurotfärbung mit wäßriger Furfurollösung und konz. Schwefelsäure) noch positiv ausfielen, während die Reaktionen nach Allen, Arnold-Werner, Berthelot, Cotton, Endemann, Hoffmann, Liebermann, Millon und Rice bei dieser geringen Phenolmenge versagten. 1 *mg* Phenol im *ccm* ließen die genannten Reaktionen jedoch noch alle erkennen.

Zur Unterscheidung von cyclischen Monophenolen und Monoaminen von Polyphenolen und Polyaminen teilt A. D. Marenzi[3]) mit, daß das Phosphor-Wolframreagens[4]) nach O. Folin und A. D. Marenzi[5]) mit allen vier genannten Körperklassen eine Blaufärbung gibt. Dagegen reagieren mit Phosphor-Molybdän-Wolframreagens nach O. Folin und V. Ciocalteu[6]) nur die Polyverbindungen.

Eine Farbenreaktion für o-Dioxyphenole gibt J. H. Quastel[7]) an. Zu 2 *ccm* der wäßrigen Phenollösung gibt man 0,5 *ccm* einer 14%igen Lösung von Ammoniummolybdat. Es entsteht sofort eine beständige rotbraune Färbung, die wahrscheinlich auf der Bildung eines Molybdän-Polyphenolkomplexes beruht. Die Empfindlichkeitsgrenzen liegen zwischen 1/75000 und 1/200000. Salicylsäure gibt in Lösungen von mehr als 1/3000 eine Färbung.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phenol verwendet A. P. Polosow[8]) die Liebermannsche Reaktion. Zu 6—10 Tropfen

---

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 680 (1931). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 683 (1932). — [3]) Anales Farmacia Bioquimica **1**, 99 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2788 (1931). — [4]) 100 *g* Natriumwolframat werden in 200 *ccm* Wasser gelöst, mit 20 *ccm* 85%iger Schwefelsäure versetzt und 20 Minuten lang mit H_2S behandelt. Nach 3—4 Minuten versetzt man nochmals mit 20 *ccm* 85%iger Schwefelsäure. Das ausgefällte Molybdänsulfid wird abfiltriert und das Filtrat mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich die schwerere bläuliche Phosphorwolframsäure enthaltende Lösung (das Reagens) von einer schnell zu trennenden rötlichen oder grünlichen Lösung ab. — [5]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 109 (1929). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **73**, 627 (1927). — [7]) Analyst **56**, 311 (1931). — [8]) Anilinfarbenind. [russ.] Nr. 2—3, 20 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1126 (1932).

Phenol gibt man das Reagens (4% getrocknetes und gepulvertes Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eingetragen und geschüttelt), erwärmt auf 30° und gießt zur Messung die Flüssigkeit in 500 *ccm* kaltes, alkalisch gemachtes Wasser. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,79%.

Phenolatschmelzen werden vorbereitet, indem man sie zerstoßen mit 10 *ccm* absolutem Äther verrührt. Man zersetzt vorsichtig mit Schwefelsäure, filtriert, verdampft den Äther und vertreibt dessen Rest unter Durchsaugen von trockener Luft. Man muß jedoch etwas Äther zurücklassen, da leicht Phenolverluste auftreten.

J. A. Shaw[1]) bringt zu seinem früher[2]) veröffentlichten Verfahren zur Bestimmung der Phenole in Gaswaschwässern eine Ergänzung, die es ermöglicht, auch Phenolgehalte unter 75 Teilen je Million zu erfassen. 800 *ccm* des Musters werden in einem Scheidetrichter mit Schwefelsäure angesäuert und mit 125 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird noch zweimal mit je 75 *ccm* Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen werden dreimal mit je 8 *ccm* 10%iger Natronlauge und schließlich mit 10 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen. Diese wäßrigen Lösungen werden zur Entfernung des Äthers gelinde gekocht und auf 50 *ccm* verdünnt. Sie enthalten das gesamte Phenol und können nach der älteren Vorschrift weiter verarbeitet werden.

Über die Untersuchung des Resorcins im Fabrikationsbetrieb haben D. O. Jones, M. A. Prahl und J. R. Taylor[3]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zur Krystallisationspunktsbestimmung wird empfohlen, das Muster im Reagensglas (10:2,5 *cm*) zu schmelzen, zu kühlen und das auf die Unterkühlung folgende Temperaturmaximum abzulesen. Es gelang nicht, durch höhere Temperaturen Phenolverunreinigungen und Wasser getrennt aus dem Resorcin zu entfernen, um dann aus der Erniedrigung des Krystallisationspunktes den Gehalt an einer dieser Substanzen zu bestimmen.

Für die Bestimmung des als Verunreinigung vorhandenen Phenols wurde ein Wasserdampf-Destillationsverfahren ausgearbeitet. In einen Rundkolben von 1 *l* Inhalt, der einen graduierten Tropftrichter und einen Destillieraufsatz nach B. S. Davisson[4]) (ähnlich dem Kjeldahlaufsatz) mit anschließendem absteigenden Kugelkühler trägt, werden 100 *g* des Musters eingewogen. Man gibt 50 *g* Natriumchlorid, 200 *ccm* Wasser und einige Siedesteinchen zu, schließt die Apparatur und erwärmt langsam bis zur Auflösung. Sodann wird zum Sieden erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je Sekunde destilliert. Aus dem Trichter läßt man Wasser mit der gleichen Geschwindigkeit nachfließen. Es ist wesentlich, das gleiche Volumen im Kolben zu wahren und diesen durch eine große Asbestplatte vor Überhitzungen zu schützen. Man fängt genau 500 *ccm* Destillat auf. 50 *ccm* davon werden in einer 500 *ccm*-Flasche mit

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 273 (1931). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 118 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 325 (1930). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 84 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **60**, 190 (1921).

Schliffstopfen mit 15 *ccm* 0,2 n-Natriumbromatlösung und 1 *g* Natriumbromid versetzt. Man spült die Flaschenwand mit 25 *ccm* Wasser ab und gibt 5 *ccm* konz. Salzsäure zu. Die Flasche bleibt 5 Minuten verschlossen stehen; man gibt 4 *g* Kaliumjodid zu und titriert nach weiteren 5 Minuten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Für die Berechnung des Phenolgehaltes sind vom Verbrauch an Bromatlösung 1,2 *ccm* abzuziehen, die mit Resorcin reagiert haben.

Um Brenzcatechin im Resorcin bestimmen zu können, wurde der Nachweis mit Bleiacetat zu einer quantitativen Methode ausgebaut. 10 *g* Resorcin werden in einem 400 *ccm*-Becherglas mit 100 *ccm* Wasser bis zur Lösung gerührt. Man gibt 50 *ccm* einer frisch filtrierten klaren 4%igen Bleiacetatlösung zu, rührt um, bedeckt das Becherglas und läßt 3 Stunden, geschützt vor schwefelhaltigen Dämpfen, stehen. Dann filtriert man durch einen Goochtiegel mit besonders dicker Asbestschicht, wäscht mit 100 *ccm* Wasser, trocknet 4 Stunden bei 70°, kühlt ab und wägt. 1 *g* des Niederschlags entspricht 0,349 *g* Brenzcatechin.

Nach den angegebenen Verfahren untersucht, zeigten technische und U.S.P.-Ware folgende Daten:

Resorcin	Krystallisationspunkt	Phenolgehalt	Brenzcatechingehalt
Techn.	109,0—109,4° C	0,05—0,15%	0,05—0,10%
U. S. P.	109,5—109,8° C	0	Kein Niederschlag, nur schwache Trübung

Für die Bestimmung von m- und o-Kresol in Kresolgemischen schlagen C. E. Sage und H. R. Fleck[1]) vor, zunächst o- und m-Kresol als Aldehydharze abzuscheiden. Dann wird das o-Kresol nach der Gefrierpunktsmethode von F. M. Potter und H. B. Williams[2]) mit Cineol bestimmt; der Gehalt an m-Verbindung ergibt sich aus der Differenz. Man wägt 3—4 *g* Kresolgemisch genau in einen 50 *ccm*-Meßkolben und füllt mit 10%iger wäßriger Natronlauge auf. 10 *ccm* der Lösung werden im 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 40%iger Formaldehydlösung versetzt. Man erwärmt genau 5 Minuten im kochenden Wasserbad, kühlt ab und säuert unter Schütteln und Kühlen mit 20 *ccm* konz. Salzsäure an. Man läßt 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert das ausgeschiedene Harz in einen Goochtiegel und wäscht es mit kaltem Wasser salzsäurefrei. Das Harz wird genau 1 Stunde bei 98—100°, dann im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das Gewicht des Harzes, mit 0,752 multipliziert, ergibt die im Ausgangsmaterial vorhandene Menge o- + m-Kresol. H. Stettiner.

[1]) Analyst **57**, 567 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 59 T (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 237 (1933).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zur Unterscheidung von Wein- und Spritessig geben P. Rudolph und H. Barsch[1]) zwei leicht auszuführende Reaktionen an, bei welchen keine vorausgehende Destillation notwendig ist.

Man versetzt 10 *ccm* des zu prüfenden Essigs mit 0,5 *ccm* einer 0.02 n-Jodlösung und läßt dieselbe 15 Minuten lang im Wasserbad bei 50—60° einwirken. Nach Abkühlung setzt man 10 Tropfen einer 1%igen Stärkelösung hinzu und beobachtet den entstehenden Farbton. Weinessige, bis zu einem Gehalt von 20% Weinmaische herab, reduzieren das Jod vollständig und verändern daher auf Zusatz von Stärkelösung ihre Farbe nicht, bei einem Zusatz unter 20%, bis zu 5% Weinmaische herab, tritt eine bläuliche oder bläulichgrüne Färbung auf, die je nach dem Zusatz stärker oder schwächer erscheint. Bei Essigen mit unter 5% Weinmaische tritt sofort eine tiefblaue oder blauschwarze Färbung ein. Diese Probe ließe sich durch Zugabe eines Überschusses an Jodlösung und Rücktitration mit Thiosulfat auch zu einer quantitativen Bestimmung ausbauen.

Eine zweite Reaktion zur Unterscheidung von Spritessig von Weinessig beruht auf der Rotfärbung verdünnter Eisenchloridlösung durch Spritessige, während Weinessige nur eine grünliche Gelbfärbung hervorrufen.

Zum Nachweis entfärbt man gefärbte Essige durch Schütteln von 100 *ccm* derselben mit 2 *g* Tierkohle in der Kälte, filtriert und gibt zu 10 *ccm* des klaren Filtrats 10 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung (10 *ccm* Eisenchloridlösung D. A. B. VI. werden auf 250 *ccm* verdünnt). Weinessig wird dabei grünlichgelb, während Essig gelbrot bis rot gefärbt wird; die Färbung soll hierbei aber erst nach $^1/_4$ Stunde beobachtet werden, da die grünliche Färbung der Weinessige infolge Luftoxydation in Gelb übergeht. Mit dieser Reaktion lassen sich noch Weinessige mit einem Weinmaischegehalt bis zu 10% herab erkennen.

Weinmutteressige lassen sich an ihrem Verhalten gegen Salpetersäure-Molybdatreagens (gleiche Teile ammoniakalischer Ammonmolybdatlösung und 30%iger Salpetersäure) erkennen. Dazu versetzt man 10 *ccm* des Essigs direkt mit dem gleichen Teil des Reagenses, wobei sich bei Weinessig unter Flockenausscheidung nach einigem Stehen eine Grün- und schließlich eine intensive Blaufärbung zeigt, während Spritessige nur einen grünlich-graugelben Ton annehmen. W. Dehio.

Zum Nachweis kleiner Mengen Hexamethylentetramin in der Konservierungsflüssigkeit von Fischkonserven gibt A. v. Druten[2]) ein Verfahren an, mit dem sich noch 0,5 *mg* in 50 *ccm* der Flüssigkeit nachweisen lassen.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 293 (1932). — [2]) Chem. Weekbl. **29**, 501 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2556 (1932).

In dem Fall, daß das Destillat des mit Phosphorsäure angesäuerten Auszuges eine positive Formaldehydreaktion gibt, eine direkte Prüfung des Auszuges mit Sublimatlösung jedoch keine Reaktion zeigt, entsäuert man 75 *ccm* der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, alkalisiert darauf mit Calciumoxyd und filtriert. 50 *ccm* des Filtrats perforiert man 2½ Stunden mit Chloroform, verdunstet letzteres, nimmt den Rückstand mit 1 Tropfen 0,1 n-Salzsäure auf und fügt 1 Tropfen einer 5%igen Sublimatlösung hinzu. Bei Gegenwart von Hexamethylentetramin bilden sich Sternkrystalle, die mehr oder weniger schnell in Octaeder übergehen.

In der Arbeit werden weitere Versuche über die Bildung von Hexamethylentetramin in sauren Fischkonserven und die Abhängigkeit dieser Bildung von der Zeit und der Konzentration von Formaldehyd und Ammoniak beschrieben, sowie über die Zersetzung des Hexamethylentetramins und die Bindung des Formaldehyds an Eiweiß. W. Dehio.

Über den Einfluß des Brennverfahrens auf die Zusammensetzung und die Qualität der Weindestillate haben H. Wüstenfeld und C. Luckow[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der sie die Beziehungen zwischen der Art der Brennmethode und der Zusammensetzung und Qualität der fertigen Erzeugnisse klarzustellen suchen, während sie bekanntlich in einer früheren Arbeit[2]) mehr vergleichende Untersuchungen zwischen Fabriks- und Laboratoriumsbränden angestellt hatten. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der einzelnen Fraktionen stimmen mit den in der obenerwähnten Arbeit für Ester, Säuren, Aldehyd und Furfurol genannten im allgemeinen überein, nur was die höheren Alkohole anbetrifft, läßt die chemische und geschmackliche Prüfung den Schluß zu, daß eine größere Reihe verschiedener und in ihrem Qualitätswert abweichender höherer Alkohole vorhanden war, die aber alle durch die gleiche chemische Reaktion erfaßt werden.

Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß die Qualität der Weindestillate weitgehend von der Art des Brennverfahrens abhängig ist, was jedoch weniger auf die chemisch-analytischen Werte zutrifft. Bei Mischungen der ersten Fraktionen (1 + 3) erhält man, ebenso wie bei Verwendung von Dephlegmatoren sehr reintönige und bereits gut weinige Erzeugnisse mit guten chemisch-analytischen Werten. Bei weitgehender Mitverwendung der späteren Fraktionen erhält man weniger feine, sog. „fette", aber besonders ausgiebige Destillate.

Auf die in der Arbeit angegebenen ausführlichen Tabellen und Mischungsversuche sei hingewiesen. W. Dehio.

Zur Bestimmung der Ester in Branntweinen gibt F. H. Campbell[3]) an, daß bei derartigen Bestimmungen in Whisky und Alkohol nach der Titrationsmethode der Association of Official Agricultural Chemists das Glas von Einfluß auf die Bestimmung ist. Man muß daher, sowohl beim Blindversuch, als auch bei der Bestimmung, stets

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 542 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 313 (1932). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 576 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1539 (1932).

dieselbe Glassorte benutzen. Bei Parallelversuchen wurde sowohl Wasser, als auch Alkohol im Blindversuch angewendet; zur Bestimmung wurden 50 *ccm* Alkohol mit je 25 *ccm* 0,1 n-Lauge gekocht und abgekühlt. Darauf wurde mit 0,1 n-Säure zurücktitriert. Dabei ergab sich, daß Alkohol das Alkali des Glases verändert, und daß die Werte in verschiedenen Glasproben noch mehr voneinander abweichen, wenn man im Blindversuch Alkohol statt Wasser verwendet. W. Dehio.

Über ein zufälliges Vorkommen von Acrolein in Apfelbranntwein berichten G. Warcollier und A. Le Moal[1]). Acrolein, welches in den Destillaten von Äpfeln und Birnen gewöhnlich nicht vorkommt, fand sich in solchen der letzten Ernte. Es konnten dabei in zwei Apfelweinen 0,5 und 0,1 *g* und in einem Birnenwein 0,120 *g* gefunden werden, während vier Branntweine aus den Apfelweinen 0,120—1,66 *g* und einer aus dem Birnenwein 0,625 *g* Acrolein im Liter enthielten. Zur Bestimmung werden verschiedene Reaktionen angegeben: 1. Reaktion mit Kodein in schwefelsaurer Lösung: Grünfärbung, die aber schnell verschwindet. 2. Reaktion nach Voisenet[2]). Als Reagens dient eine Mischung von Salzsäure mit etwas Kaliumnitrit, die mit einer Eiweißlösung versetzt wird. Die Reaktion gibt eine schöne Grünfärbung, die noch mit 0,1 und 1 *mg* Acrolein im Liter eintritt. Hierbei ist aber zu bemerken, daß bei erhöhtem Acroleingehalt anstatt der Grünfärbung eine gelbe Färbung auftritt, sowie auch, daß die Gegenwart von Acetaldehyd das Auftreten der Grünfärbung verhindert, Formaldehyd wirkt in geringen Mengen nicht störend. 3. Reaktion nach Arnold-Mentzel[3]). Als Reagens dient salzsaures Phenylhydrazin in Gegenwart von Eisenchlorür. Es tritt auch hier eine Grünfärbung mit Acrolein auf, während Formaldehyd Rotfärbung gibt. Führt man die Reaktion ohne Eisenzusatz aus, so erhält man nach 12—24 Stunden eine Grünfärbung, die proportional zu der Menge des Acroleins ist und sich gut messen läßt. 4. Reaktion nach Schiff-Gayon[4]). Als Reagens dient mit schwefliger Säure entfärbtes Fuchsin, doch ist diese Reaktion für Acrolein so nicht brauchbar, da alle Aldehyde mit dem Reagens Färbungen geben. In etwas abgeänderter Form läßt sie sich aber gut verwenden; gibt man nämlich zu 5 *ccm* einer Lösung von 2 *mg* Acrolein 5 *ccm* Schwefelsäure (1:2), läßt die Mischung in verschlossenem Reagensglas erkalten, indem man sie in kaltes Wasser stellt, schüttelt dann um und gibt 4 *ccm* des Reagenses hinzu, so tritt eine deutliche Grünfärbung auf, die sich lange Zeit hält. Diese Reaktion kann man gut zu Bestimmungen verwenden, wenn man sich Vergleichslösungen von 1, bezw. 10 *g* Acrolein im Liter 95%igen Alkohols herstellt.

Ob die Bildung des Acroleins aus Glycerin auf eine bakterielle Tätigkeit zurückzuführen ist, konnte nicht erwiesen werden, da es nicht gelang, derartige Bakterien zu isolieren. W. Dehio.

---

[1]) Ann. falsific. **25**, 271 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 207 (1922). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 387 (1912). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 608 (1913).

Zum Nachweis von Trockenpflaumen in Pflaumenmus haben G. Kappeller, G. Prange und W. Reidemeister[1]) Untersuchungen angestellt und dabei sowohl chemische als auch mikroskopische Unterschiede festgestellt, die sie an bekanntem Material, an selbst hergestellten Mischungen und an Handelsware nachgeprüft haben. Die von ihnen ausgeführten chemischen Merkmale erstreckten sich zuerst auf die Fällung mit Bleiessig, dann auf den Farbumschlag mit verdünnter Schwefelsäure und endlich auf den Säuregehalt des zuckerfreien Extraktes.

Zur Fällung mit Bleiessig versetzt man eine 10%ige filtrierte Lösung des Muses mit dem zehnten Teil an Bleiessiglösung, wobei der entstehende Niederschlag folgende Unterschiede zeigt: Aus nur frischen Pflaumen hergestelltes Mus gibt einen weißlich-grünen bis apfelgrünen Niederschlag; aus konservierter Pülpe ist der Niederschlag etwas dunkler. Mus aus Trockenpflaumen gibt einen braunen Niederschlag und Mus aus Gemischen von Frisch- und Trockenpflaumen zeigt je nach dem Mischungsverhältnis Übergänge von Grün bis Braun. Durch Vergleich mit Niederschlägen aus selbst hergestellten Mischungen kann man annähernd die Zusammensetzung des zu untersuchenden Muses erkennen.

Das Filtrat der Fällung läßt sich gemäß der amtlichen Weinvorschrift auch zur Zuckerbestimmung verwenden.

Der Farbumschlag auf Zugabe von 1 *ccm* 25%iger Schwefelsäure zu 10 *ccm* des Filtrates einer 10%igen Muslösung zeigt bei Mus aus Frischpflaumen eine sofortige oder bald eintretende Rötung des in diesem Fall meist schon rötlich gefärbten Filtrates an, während die Auszüge aus Trockenpflaumen gelblich bis braun gefärbt erscheinen und der Säurezusatz bei ihnen keine Farbveränderung hervorruft. Nach den gemachten Erfahrungen tritt die Vertiefung der Rotfärbung noch bei Gemischen aus gleichen Teilen von Frisch- und Trockenpflaumenmus ein.

Der Säuregehalt des zuckerfreien Extraktes wurde bei Mus aus frischen Pflaumen zu 8,5—16%, berechnet als Äpfelsäure, gefunden, während derselbe bei Trockenpflaumenmus selten über 7% lag. Über diese Reaktion wollen die Verfasser jedoch noch kein abschließendes Urteil fällen.

Was nun die mikroskopischen Unterschiede anbetrifft, so ist der Inhalt der Markzellen bei Frischpflaumen rund, lappig oder langgestreckt und zeigt teilweise deutliche Körnung, während die Zellwand prall und ohne wesentliche Schrumpfung erscheint. Das Mark der Trockenpflaumen zeigt dagegen gedrehte oder gewundene Gebilde, die stark pigmentiert und ohne Körnung oder nur schwach gekörnt erscheinen, während die Zellwand stark geschrumpft ist. Die verschiedenen mikroskopischen Bilder sind durch Mikrophotogramme dargestellt.

Ebenso dient auch die Prüfung auf Milben als Erkennungszeichen für Trockenpflaumen. Der Nachweis geschieht durch längeres Erwärmen von 25 *g* Mus mit 150—200 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad, wobei die Milben sich auf der Oberfläche ansammeln.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 191 (1930).

Durch Ausführung der Fällung mit Bleiessig, der Farbenreaktion mit verdünnter Schwefelsäure und der mikroskopischen Prüfung kann man meistens mit genügender Genauigkeit das Mischungsverhältnis der zu untersuchenden Probe feststellen, was an mehreren Tabellen gezeigt wird.

Weitere Reaktionen, die den genannten noch überlegen sein sollen, haben P. Rudolph und H. Barsch[1]) bekannt gegeben.

G. Kappeller und W. Reidemeister[2]) haben diese letzteren Reaktionen und besonders die als die schärfste bezeichnete Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure nachgeprüft, wobei sie nach den angegebenen Resultaten keine einwandfreien Werte erhielten. Eine genauere Nachprüfung zeigte auch, daß diese Reaktion von dem Eisengehalt der Probe abhängig ist und daß bei höheren Eisengehalten auch Trockenpflaumenmuse dieselben Farbtöne wie solche aus frischen Pflaumen ergeben.

Die Ergebnisse von 59 untersuchten Proben mit wechselnden Eisengehalten werden angegeben.

Auch die Jodreaktion, die an 47 Proben ausgeführt wurde, gab keine befriedigenden Ergebnisse, denn manche Muse aus Trockenpflaumen zeigten eine völlige Bindung des Jodes, während Frischpflaumenmuse starke Bläuungen mit Stärke gaben. Auch mit der Reaktion mit Natronlauge wurden dieselben Farbtöne, wenn auch abgeschwächter erhalten, wie mit fuchsinschwefliger Säure. Die Reaktion mit Ammoniak wurde nicht weiter nachgeprüft.

Kappeller und Reidemeister lehnen die von P. Rudolph und H. Barsch empfohlenen Reaktionen als nicht genügend eindeutig und allgemein zutreffend ab. W. Dehio.

Zur Analyse des Schlammes salzhaltiger Seen liegt eine Reihe von Beiträgen von P. Kaschinsky[3]) mit mehreren Mitarbeitern[4]) vor.

Da die Schlamme derartiger Seen Gemische von festen Bestandteilen, einschließlich ausgeschiedener Salze, und von Sole sind, so ergibt sich, daß der Gesamtschlamm oft bis zu 10% und mehr Salze enthalten kann als dem Anteil derselben in den festen Bestandteilen entspricht.

Hinsichtlich der Herstellung wäßriger Auszüge aus solchen Schlammen erscheint es unbedingt erforderlich, einheitliche Methoden zu vereinbaren, wenn man vergleichbare Ergebnisse verschiedener Untersuchungen erzielen will. Die Verfasser empfehlen statt der Auswaschmethode eine Behandlung des Schlammes mit Wasser unter bestimmten Bedingungen, bezw. gewissen Verhältnissen von Schlamm und Wasser, und Filtration durch ein trockenes Filter.

Bei der Bestimmung des Wassers im Schlamm solcher Seen empfehlen die Verfasser das Eindampfen und Trocknen unter vorheriger Zugabe von Natriumcarbonat, da beim einfachen Eindampfen und Trocknen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 219 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 558 (1932). — [3]) Hydrochemische Materialien (russisch) **7**, 2 (1931); **8**, 3, 26, 49, 54, 56 (1932). — [4]) E. Gebarin, M. Konarew, L. Kotelnikow, K. Lasarew, N. Wesselowski.

durch unvollständige Entfernung des Krystallwassers und infolge von Hydrolyse Fehler entstehen.

Hinsichtlich der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Seeschlamm teilen die Verfasser mit, daß sie bei verschiedenen Schlammproben, die sie in ganz gefüllten Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt haben, im Laufe von 3 Jahren eine merkliche Abnahme des Schwefelwasserstoffgehaltes nicht feststellen konnten. Deshalb liegt nach ihrer Ansicht kein Grund vor, den Schwefelwasserstoff unmittelbar am Ort der Entnahme zu bestimmen.

Gelegentlich der Untersuchung des Schlammes von acht Seen betonen die Verfasser die Wichtigkeit der Anwendung einheitlicher Analysenmethoden und einheitlicher Darstellung der Analysenresultate. In letzterer Hinsicht machen sie Vorschläge der Art, wie sie bei den Mineralwasseranalysen üblich sind.

Hinsichtlich des Umfangs der Arbeiten und der Arbeitsweise werden ferner die Art der Probeentnahme an den Ursprungsorten, sowie die Analysenmethoden beschrieben und die Analysenresultate der Untersuchung der Solen sowie die wasserlöslichen Bestandteile der Schlamme und deren Zusammensetzung, die mechanischen Beimengungen derselben, die Resultate der Wasseraufnahmefähigkeit und das Absorptionsvermögen gegen Methyhlenblau angegeben. Die Silicatgehalte werden genauer mitgeteilt, da sie für die kolloidalen Eigenschaften der Schlamme von Bedeutung sind. W. Dehio[1]).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Forst.

Bitumen, Pech, Teer. Eine Bemerkung zur Bestimmung des Erweichungspunktes[2]) nach der Ring- und Kugelmethode macht F. C. Eaton[3]). Der Verlust an flüchtigen Bestandteilen bei der jetzigen Methode, also beim Aufschmelzen einer Probe, hat einen wesentlichen Einfluß auf den Erweichungspunkt. Der Verfasser rät deshalb zur Präzisierung. Er schlägt bei der Bestimmung des Erweichungspunktes eine gleichmäßige Temperatursteigerung und die Standardisierung der Arbeitsweise vor. Er glaubt, daß die Bestimmung des Fließvermögens mehr Anhaltspunkte für die Eigenschaften des Untersuchungsmaterials gibt.

Über eine Untersuchung über die Einwirkung von Wärme und feinsten mineralischen Beimengungen auf die Viscositätskennzahlen von bituminösen Belägen berichtet Richter[4]). Um die bei längerem Erhitzen auftretende Erhöhung des Erweichungspunktes auszugleichen, setzt man dem Asphalt vor Ge-

[1]) Auszug aus einem russischen Bericht von P. Kaschinsky. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 462 (1933). — [3]) Journ. Rheology **2**, 392 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1564 (1932). — [4]) Asphalt u. Teer **32**, 533 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1564 (1932).

brauch bestimmte Mengen eines Asphaltes von niedrigerem Erweichungspunkt zu. Die Viscositätskennzahlen werden durch feine Füller infolge der größeren Oberfläche mehr erhöht als durch grobe.

Über die Analyse von Teerstraßendecken berichtet H. Mallison[1]). Bei der Bestimmung der Extraktmenge (mit Schwefelkohlenstoff) ist zu berücksichtigen, daß durch Alterung, Teerverdunstung und Oberflächenabsorption durch das Gestein die Menge des freien Kohlenstoffs sich erhöht. Bei der Bestimmung des Asphaltbitumengehaltes nach der Sulfonierungsmethode erhält man bei Teerstraßendecken zu niedrige Werte, da wahrscheinlich durch Verharzung und Absorption von freiem Kohlenstoff an das Gestein sich das kolloidale System ändert und das Asphaltbitumen derart verteilt ist, daß es durch die Schwefelsäure unter Bildung in Wasser löslicher Produkte angegriffen wird.

Über die Jodzahl von Natur- und Erdölasphalten: Eine kritische Studie ihres Wertes für die Konstitutionsermittlung berichtet H. Pöll[2]). Danach sind die üblichen Jodzahlbestimmungsmethoden nicht geeignet, festzustellen, ob bei Erdöl, Erdölprodukten und Asphalten nur Halogensubstitutionen oder auch Additionen stattfinden. Der Verfasser behandelt eine Probe in einem mit Glashähnen verschließbaren Claisenkolben mit einer bestimmten Menge Brom, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff. Der Bromüberschuß wird in eine mit 10%iger Jodkaliumlösung beschickte Péligotröhre überdestilliert; das ausgeschiedene Jod wird direkt im Destillat, die Jodwasserstoffsäure nach Zusatz von Kaliumjodat mit 0.1 n-Thiosulfatlösung titriert. Man erhält also addiertes und substituiertes Brom nebeneinander.

Über die Ozokeritbewertung durch Bestimmung des Retentionseffektes berichtet L. Ivanovszky[3]). Wachse in Pastenform haben eine verdunstungshemmende Wirkung auf Lösungsmittel. Bezeichnet man diese Wirkung als Retention R, so ist deren reziproker Wert die Retentionszahl RZ. Ozokerit und Bienenwachs z. B. setzen die RZ andrer Wachse stark herab. Bei einem Gemisch von 98% Paraffin und 2% Ozokerit (Marke P.C. 75) erreicht die RZ ein Minimum bei 50—52°. Man nennt diese Fähigkeit der Wachse den Retentionseffekt RE:

$$RE = \frac{RZ - RZ\text{-Minimum}}{OM}.$$

OM ist der Ozokeritgehalt in %. Das Verfahren ist besonders zur Untersuchung und Bewertung von Ceresin und reinem Ozokerit geeignet. Je größer der Gehalt z. B. des Ozokerits an reinen Ozokeritkohlenwasserstoffen ist, desto größer ist dessen RZ, desto kleiner das RZ-Minimum, und um so geringer der Betrag an OM.

Zur Bestimmung des benzolunlöslichen freien Kohlenstoffs im Steinkohlenteerpech bemerkt K. Frey[4]) folgendes: 10 *g*

[1]) Asphalt u. Teer **31**, 1193 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I. 1185 (1932). — [2]) Petroleum **27**, 817 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I. 1186 (1932). — [3]) Seifensieder Ztg. **59**, 287 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1565 (1932). — [4]) Asphalt u. Teer **32**, 358 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3370 (1932).

gepulvertes Pech werden mit 10 *g* Anthracenöl (300—360°) 4 —5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird von dem so erhaltenen Teer 1 *g* in 200 *ccm* Reinbenzol in der Kälte gelöst; die Lösung wird auf einem Jenaer Glasfiltertiegel abgenutscht, der Rückstand mit 100 *ccm* Benzol nachgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Analysendifferenz bei Parallelbestimmungen überschreitet 0,5% nicht; die Abweichung von der üblichen Extraktionsmethode im Soxhletapparat beträgt etwa 2%. W. Forst.

Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol beschreiben T. Callan, J. A. Russell-Henderson und N. Strafford[1]). Natriumdiäthyldithiocarbamat gibt mit Kupfer-Ion eine goldbraune Färbung. Denselben Effekt geben die Körper, aus denen sich das Dithiocarbamat bildet, Schwefelkohlenstoff und Diäthylamin. Daraus läßt sich eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol aufbauen. Die nötigen Materialien sind:

1. Benzol, frei von CS_2 (Behandlung mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler).

2. Eine Standardlösung von CS_2 in Benzol.

a) 1 *g* frisch destillierter Schwefelkohlenstoff wird in gereinigtem Benzol gelöst; die Lösung wird auf 100 *ccm* verdünnt.

b) 1 *ccm* der Lösung a wird noch einmal mit gereinigtem Benzol auf 100 *ccm* verdünnt. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0,0001 *g* CS_2.

3. Diäthylaminlösung: 1 *ccm* technisches Diäthylamin wird mit gereinigtem Benzol auf 100 *ccm* verdünnt.

4. Kupferacetatlösung: 0,03 *g* Kupferacetat werden in 100 *ccm* kaltem, technischen Alkohol (Kp 64°) gelöst.

5. Technischer Alkohol (Kp 64°), farblos.

Die nötigen Standardlösungen werden wie folgt hergestellt: 0,25, 0,5, 0,75 und 1 *ccm* der Lösung 2b werden in enge Neßlercylinder von 1 *cm* Durchmesser gebracht und mit je 1 *ccm* Diäthylaminlösung und 1 *ccm* Kupferacetatlösung versetzt; das Ganze wird dann mit Alkohol auf 10 *ccm* verdünnt. Dann wird 1 *ccm* des zu untersuchenden Benzols in einen Neßlercylinder pipettiert, mit 1 *ccm* Diäthylaminlösung und 1 *ccm* Kupferlösung versetzt und das Gemisch ebenfalls mit Alkohol auf 10 *ccm* verdünnt. Wenn die Färbung zu stark ist, wird 1 *ccm* des zu prüfenden Benzols mit gereinigtem Benzol soweit verdünnt, daß die neue Lösung 0,25 – 1 *mg* Schwefelkohlenstoff im *ccm* enthält. Die Vergleichslösungen und die zu prüfende Lösung werden am besten gleichzeitig angesetzt und nach 20 Minuten Wartezeit verglichen.

1 Teil Schwefelkohlenstoff in einer Million Teilen Benzol läßt sich so ermitteln. Die Methode kann auch zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff usw. benutzt werden. W. Forst.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 193 T (1932).

Die graphische Analyse von Naturbenzin ergibt nach L. A. Pocock und M. G. Blair[1]) sehr genaue Resultate. Setzt man die in der Zeiteinheit verdampfte Menge in Beziehung zur Zusammensetzung, so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Anteilen, die bei allen Temperaturen unter 93° C verdampfen. Daher können Butane und andere leichte Kohlenwasserstoffe und Pentane graphisch ermittelt werden. W. Forst.

Kohlenuntersuchung. Über die Stickstoffbestimmungen in Kohle und Koks berichtet F. Coufalik[2]). Der Verfasser gibt einen Vergleich der Methoden von Kjeldahl[3]), J. W. Whitaker[4]), Dumas, R. Hünerbein[5]), F. Foerster und G. Lambris[5]) mit einer von Lambris ausgearbeiteten Methode, bei der die Substanz mit elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff in einem mit Platinasbest oder Platinstern beschickten und auf 900° erhitzten Stahlrohr verbrannt wird. Der überschüssige Sauerstoff wird durch Überleiten über glühendes Kupfer entfernt. Die Werte nach Kjeldahl und Whitaker waren zu niedrig, die nach Dumas zu hoch, während nach den Methoden von Lambris, von Hünerbein und von Foerster und nach der neuen Methode übereinstimmende Werte erzielt wurden.

Die Anwendung von Selen als Katalysator bei der Kjeldahlmethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohle und Koks prüfte H. E. Crossley[6]). Der Verfasser verwendete einen Quecksilberoxydkatalysator (89 Teile Kaliumsulfat + 11 Teile Quecksilberoxyd) und einen Selenkatalysator (98 Teile Kaliumsulfat und 2 Teile Selenpulver). Je 10 *g* dieser Mischungen wurden zu einer Bestimmung verwendet. Die Zeit bis zum Verschwinden der letzten Kohleteilchen beträgt beim Selenkatalysator 40 Minuten gegenüber 87 Minuten beim Quecksilberoxydkatalysator. Doch wird die Zeit bis zur quantitativen Umsetzung von Stickstoff in Ammoniak nicht vermindert. Vermehrung des Selens ändert nach den Ergebnissen des Verfassers daran nichts, doch sind die Vorteile des Selenkatalysators folgende: Es braucht kein Natriumsulfid zur alkalischen Lösung vor der Destillation zugesetzt zu werden, wie es im anderen Fall zur Zerstörung der komplexen Quecksilber-Ammoniakprodukte nötig ist. Somit kann kein Schwefel oder Schwefelprodukt in das Destillat gelangen, wodurch ein scharfes Erkennen des Titrationsendpunktes erschwert wird. Schließlich betragen die Kosten des Selenkatalysators weniger als die Hälfte von denen des Quecksilberoxydkatalysators.

Die Wirkung von Fremdstoffen auf die Kokseigenschaften von Pittsburgh-Lagerkohle studierten J. D. Davis und O. G. Hanson[7]). Die von ihnen verwendeten Prüfmethoden sind folgende:

---

[1]) National Petroleum News **24**, 37 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1396 (1932). — [2]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag, 1932, S. 163; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1108 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 477 (1922); **67**, 427 (1925/26) und **68**, 1 (1926). — [4]) Fuel **8**, 145 (1929); modifizierte Kjeldahl-Methode. — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 73 (1925). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 237 T (1932). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 328 (1932).

Die Kohle wird in einer Eisenretorte, die ihrerseits in einen besonders dafür konstruierten elektrischen Ofen gesetzt wird, verkokt. Es werden je 1750 *g* Kohle von ~0,63 *cm* Korngröße auf einmal verarbeitet. Dabei wird der Ofen zunächst auf 950° erhitzt, die Retorte eingebracht und mit der Teer- und Wasserabscheidung und mit der Gasuhr verbunden. Die Temperatur wird jetzt konstant auf 900° gehalten. Der Versuch ist beendet, wenn der Gasstrom auf 0,00085 *ccm* je Minute zurückgegangen ist. Zur Teer- und Wasserabscheidung dienen ein Kühler und ein laboratoriumsmäßiger Cottrellapparat. Die Menge der Nebenprodukte wird beobachtet, um zu sehen, wie weit die Verhältnisse denen der Praxis oder aber denen der mit 38,5 *kg* Ausgangsmaterial arbeitenden, der Praxis angepaßten Prüfmethode des Standard Bureau of Mines entsprechen.

Die Stabilität und Härte des Kokses werden nach der „tumbler-test-Methode der American Society for Testing Materials bestimmt. Der „tumbler" ist eine Trommel, die mit 22 Touren je Minute umläuft und in der die Kohle infolge ihres eigenen Gewichtes eine Zerkleinerung erfährt. Es wird 1 *kg* Koks aufgegeben, der soweit zerkleinert ist, daß er 5,0 *qcm*-Öffnungen passiert und auf ~4,0 *qcm*-Öffnungen liegen bleibt. Dieser Koks wird 1½ Stunden im „tumbler" gelassen. Danach wird das Gut einer Siebanalyse unterworfen. Der Anteil der auf einem 2,5 *qcm*-Sieb liegen bleibt, gilt als Maß für die Stabilität; der, der auf dem 4-Maschensieb zurückbleibt, als Maß für die Härte des Kokses. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit der Methode des Standard Bureau of Mines überein; die neue Methode kann als eine modifizierte tumbler-test-Methode bezeichnet werden. W. Forst.

Glas. Die technische Analyse von löslichem Glas beschreibt E. S. Kronman[1]). Das lösliche Glas (Glasklumpen, flüssige Silicate, Fuchsglas) ist eine Schmelze der Formel $Na_2O.nSiO_2$. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich mit dem Modul. Die Bestimmung einer physikalischen Konstante kommt nicht in Frage wegen der Inhomogenität dieser Gläser. Zur chemischen Bestimmung des Moduls genügt aber die Bestimmung der Kieselsäure oder des Natriumoxyds allein. Es gilt dabei die Gleichung

$$N = \frac{(\%\ SiO_2)\ Na_2O}{(100 - \%\ SiO_2)\ .\ SiO_2} = \frac{(\%\ SiO_2)\ .\ 62{,}0}{(100 - \%\ SiO_2)\ 60{,}3}.$$

Die leichtere Bestimmung des Natriumoxyds erfolgt durch Behandlung mit Schwefelsäure-Flußsäure und Glühen bis zur Gewichtskonstanz; wobei Verunreinigungen durch Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO und MgO (1,5—2%) zu berücksichtigen sind.

Flüssige Silicate: Die Verunreinigungen bilden hier mit der Kieselsäure unlösliche Verbindungen und können vernachlässigt werden. Weil aber diese Gläser ternäre Systeme sind: ($Na_2O.nSiO_2.m\,H_2O$), muß außer dem Alkali auch eine physikalische Konstante bestimmt werden.

[1]) Mineral. Rohstoffe (russ.) **6**, 814 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1059 (1932).

Die Dichte wird aräometrisch, das Alkali durch Titration mit 0,1—0,2 n-Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt.

Angaben über eine Methode zur Messung der Viscosität geschmolzenen Glases macht A. R. Wood[1]) Es wurde die Kugelfallmethode angewendet. Das Behältnis war aus Sillimanit und ermöglichte Messungen bis zu 1100°. Die Kugel bestand aus Platin und hatte einen Durchmesser von weniger als 2,8 *mm*. Die Beobachtung der Fallgeschwindigkeit erfolgte mittels Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen. Um bei den verwendeten Gläsern (BaO!) Belichtungszeiten von $^1/_5$ Sekunden zu erzielen, muß harte Strahlung (140 kV) angewendet werden. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Kleine Mengen Luft in Blasenform beeinflussen die Messung nicht.

W. Forst.

Cellulose. Über eine Methode, die Zusammensetzung von Additionsverbindungen der Cellulose zu bestimmen, berichtet G. Champetier[2]). Zu Celluloseproben wird eine Lösung A im Überschuß zugegeben und nach einiger Zeit mit einer Presse mehr oder weniger davon befreit. Zwischen dem Gehalt an A und dem Wassergehalt des Preßgutes besteht dann eine lineare Beziehung. Die dieser entsprechende Gerade passiert auch einen Punkt, dessen Koordinaten einer Probe entsprechen, die vollständig von Mutterlauge befreit ist, d. h. der die Zusammensetzung der entstandenen Additionsverbindung angibt. Aus einer Geraden ist dieser Punkt nicht zu extrapolieren; auch wäre der Wert dann noch nicht sicher, weil eine Gerade allein noch nicht erkennen läßt, ob die Additionsverbindung binär (Cellulose-A oder Cellulose - H_2O) oder tertiär (Cellulose - A - H_2O) ist. Man nimmt deshalb die Geraden für verschiedene Konzentrationen auf. Im Falle einer definierten Additionsverbindung schneiden sich diese Geraden in einem Punkt, dessen Ordinaten dann wirklich die Zusammensetzung der Additionsverbindung angeben.

Ist A eine Alkalilösung, so liegt dieser Punkt auf der Achse, auf der die Alkaligehalte des Preßgutes angegeben sind. Im Fall von Systemen wie Cellulose - H_2O - Hyposulfit oder Cellulose - H_2O - Pyridin, also von Körpern A, die nicht von Cellulose absorbiert werden, liegt dieser Punkt auf der Achse, auf der die Wassergehalte angegeben sind. Die Methode erlaubt also, die Zusammensetzung von Alkalicellulosen und Cellulosehydraten zu bestimmen.

Im Fall, daß A z. B. Ameisensäure oder Essigsäure ist, schneiden sich die Geraden auch, aber nicht in einem gemeinsamen Punkt. Dadurch wird die Bestimmung der Zusammensetzung der Additionsverbindungen in diesem Fall unmöglich; doch zeigt dies, daß die Cellulose hier Säure und Wasser aufnimmt.

Die Bewertung von Nitrocelluloselösungsmittel beschreibt H. E. Hofmann[3]). Die Lösefähigkeit wird entweder nach der Viscosität

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **16**, 43 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1059 (1932). — [2]) Compt. rend. **195**, 499 (1932). — [3]) Americ. Paint Journ. **16**, 52 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1529 (1932).

einer 20%igen Lösung von trockener Wolle oder nach der Verschnittfähigkeit einer solchen Lösung mit Toluol beurteilt. — Zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Anlaufen stellt man eine Reihe von Lacken her, welche bis auf das betreffende Lösungsmittel die gleiche Zusammensetzung haben, und prüft dies in einer Feuchtigkeitskammer oder unter Normalbedingungen. Die Tendenz zum Anlaufen hängt mit der Löslichkeit von Wasser im Lösungsmittel zusammen. Man kann sie angenähert durch tropfenweise Zugabe von Wasser zum Lösungsmittel bis zur beginnenden Trübung bestimmen. – Die relative Verträglichkeit von Nitrocellulose mit einem Harz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln stellt man dadurch fest, daß man aus 10 *g* trockener Nitrocellulose, 10 *g* Harz und 100 *ccm* Lösungsmittel eine Lösung herstellt und von jeder Lösung eine kleine Menge auf einer Glasplatte trocknen läßt. Gibt eine Lösung keinen klaren Film, so setzt man ihr so lange einen Weichmacher zu (Dibutylphthalat, Trikresylphosphat), bis ein klarer Film entsteht. Die erforderliche Menge an diesem Körper stellt ein Maß für die Neigung des Lösungsmittels zum Anlaufen durch Harzabscheidung dar.

Zur Messung der Stärke der Oberfläche von Cellulosederivaten bedienen sich S. E. Sheppard und J. J. Schmitt[1]) zweier, hierfür besonders konstruierter Apparate. Es handelt sich besonders um die Untersuchung von Filmen. Der erste Apparat ist das Ritz-Dynamometer. Die ritzende Spitze (+ einem kleinen Zusatzgewicht) sitzt auf dem einen Schenkel eines Wagebalkens und ist zunächst durch ein Gegengewicht ausbalanciert. Indem sie nun auf dem auf einer Glasplatte oder Metallunterlage aufgetragenen Film entlang zum Auflager des Wagebalkens hin bewegt wird, verstärkt sich dauernd die Belastung, bis der Film durchbrochen wird.

Der so erzeugte Ritz wird nun in einem zweiten Apparat geprüft und gemessen. Das Präparat kommt auf einen Objekttisch zu liegen, der mittels einer Schraubenstange an einer Lupe vorbeigeführt werden kann. Die Beleuchtung erfolgt durch eine auf demselben Teilkreis wie die Lupe beweglich angebrachte Beleuchtungsvorrichtung. Dieser Teilkreis erhebt sich senkrecht zur Längsachse des Objektes über der Mitte desselben. Parallel zum Objekt verläuft eine Skala, deren Einteilung den verschiedenen Belastungen im Dynamometer entspricht.

Die Beobachtung der ersten merklichen Ritzung hängt von den Beleuchtungsbedingungen ab, d. h. von der Lichtstärke und dem Beleuchtungswinkel. Die Untersuchungen ergeben, daß ein Winkel von 30° am besten zur Beobachtung geeignet ist.

Soll die Breite des Ritzes gemessen werden, so befestigt man senkrecht über dem Präparat auf dem Teilkreis ein Meßmikroskop. Die gemessene Breite, in Abhängigkeit von der Belastung aufgetragen, ergibt für viele Körper charakteristische Kurven. Als rein qualitatives Merkmal kann man noch das rauhe, zackige oder glatte Aussehen des Ritzes bewerten. W. Forst.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 302 (1932).

Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor, besonders in Mineralwässern[1]).

Von

Georg Lockemann und **Theodor Kunzmann.**

Aus der Chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.

[Eingegangen am 21. Juli 1933.]

Die Schwierigkeiten, die bei der Bestimmung zweier Halogene nebeneinander auftreten, wachsen noch, wenn es sich um die Bestimmung dreier Halogene handelt, insbesondere dann, wenn verhältnismäßig kleine Mengen Brom und Jod neben viel Chlor bestimmt werden sollen, wie es bei den meisten Mineralquellen und Salzsolen der Fall ist.

A. Die bisher bekannten Bestimmungsverfahren.

In den analytischen Handbüchern und dem sonst in Betracht kommenden Schrifttum findet man hierfür verschiedenartige Vorschläge, die man zunächst allgemein in titrimetrische und gravimetrische Bestimmungsarten einteilen kann.

a) Titrimetrische Bestimmungsarten. R. Berg (8)[2]) und seine Mitarbeiter bestimmen die drei Halogene nebeneinander einzeln durch Titration mit Bromsäure unter Zusatz von Aceton in Gegenwart von Anilin und Blausäure. Z. Szabo (14) bestimmt nach dem Verjagen von Jod das Brom jodometrisch. Erich Müller (9) schlägt für die maßanalytische Bestimmung das potentiometrische Verfahren vor. Chlor allein läßt sich neben Brom und Jod mit den von K. Fajans und H. Wolff (7) oder R. Lang und J. Messinger (15) angegebenen Adsorptionsindikatoren titrieren. B. A. Skopintzew (16) schließlich schlägt zur Bestimmung kleiner Mengen Jod neben Brom und Chlor ein Verfahren vor, das auf der jodometrischen Bestimmung des zu Jodat oxydierten Jodids beruht.

b) Gravimetrische Bestimmungsarten. Gewichtsanalytisch lassen sich die drei Halogene nebeneinander nicht auf direktem Weg bestimmen. Für das Jodid gibt es zwar Fällungsmittel, die dieses von Bromid und Chlorid quantitativ abtrennen; für Bromid und Chlorid sind jedoch derartige trennend ausfällende Reagenzien nicht bekannt.

[1]) Vorgetragen von G. Lockemann auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Würzburg am 9. Juni 1933.

[2]) Die Anmerkungen befinden sich am Schluß der Abhandlung S. 395.

Nach der schon seit langer Zeit als „klassisch" bekannten Methode wird zunächst das Jod als Palladium- oder Thalliumjodid abgeschieden. Im Filtrat werden Bromid und Chlorid zusammen als Silbersalze ausgefällt, und jedes für sich dadurch quantitativ ermittelt, daß man den Bromid-Chloridniederschlag durch Erhitzen im Chlorstrom vollständig in Silberchlorid überführt. Aus dem Gewichtsunterschied lassen sich dann die Mengen von Bromid und Chlorid einzeln berechnen. Gewisse Abänderungen dieses Verfahrens bestehen darin, daß das Jodid nicht als Palladium- oder Thalliumsalz, sondern auf andere Weise für sich bestimmt wird. So treibt P. Jannasch (4) das in Freiheit gesetzte Jod in Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd über, um es dort zu bestimmen. R. Berg (8) verwandelt es zu diesem Zweck in Jodaceton.

H. Baubigny (5) und J. Bekk (6) bestimmen den Jodidgehalt, indem sie den gewogenen Silberniederschlag der drei Halogene mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandeln, dadurch Brom und Chlor verjagen und das Silberjodid in das lösliche Silberjodat überführen. Durch Reduktion mit schwefliger Säure wird das Jodat wieder in Jodid verwandelt und als solches gewogen. Die dem Chlorid und Bromid entsprechende Silbermenge wird im Filtrat ebenfalls als Jodid bestimmt. Die Berechnung des Bromids und Chlorids geschieht dann in ähnlicher Weise wie bei der „klassischen" Methode.

F. Field (3) scheidet ebenfalls zunächst die drei Halogene gemeinsam als Silbersalze in drei Parallelproben ab. Die erste Probe dient zur Bestimmung des Gesamtgewichts. In der zweiten Probe wird durch Erwärmen mit Kaliumbromidlösung das Chlorid in Bromid übergeführt; in der dritten Probe wird der Gesamtniederschlag durch Erwärmen mit Kaliumjodidlösung in Silberjodid verwandelt. Dieses Verfahren wurde später von G. G. Longinescu (12) wieder aufgegriffen und neu ausgearbeitet.

Für die Bestimmung von Chlorid und Bromid allein wurden folgende Verfahren vorgeschlagen: Einerseits wird das Gewicht des Gemisches der beiden Silberhalogenide bestimmt, andererseits wird entweder eine Fällung mit einer für die Gesamtfällung nicht ausreichenden Silberlösung bekannten Gehalts oder mit einer überschüssigen Menge Silberlösung bekannten Gehalts ausgeführt. Die Verwendung einer ungenügenden Menge Silberlösung hatte bereits F. Mohr (1) für die Bestimmung von Bromid und Chlorid vorgeschlagen, während den Zusatz einer überschüssigen bekannten Menge Silberlösung F. Pisani (2) empfohlen hat. Auf letztere Bestimmungsart ist neuerdings von F. Ottensooser (10) und von A. Petrovsky (11) wieder hingewiesen worden.

B. Eigenes Bestimmungsverfahren.

Gelegentlich der Untersuchung eines Mineralwassers bot sich uns ebenfalls die Aufgabe, die drei Halogene nebeneinander zu bestimmen.

Dabei waren im Verhältnis zum Chlor die beiden anderen Halogene, insbesondere das Jod, in nur sehr geringen Mengen vorhanden. Für den vorliegenden Zweck schien uns folgendes Verfahren am vorteilhaftesten zu sein:

1. Colorimetrische Bestimmung des Jods, da eine Fällung als Palladium- oder Thalliumsalz wegen der außerordentlich geringen Menge nicht in Betracht kam.

2. Titrimetrische Bestimmung der Gesamthalogenmenge.

3. Gravimetrische Fällung mit einer ungenügenden, aber bekannten Menge Silberlösung, da die Ausfällung der Halogene unter entsprechenden Bedingungen in der Reihenfolge der zunehmenden Löslichkeit der Silberhalogenide erfolgt.

4. Berechnung von Brom aus den Ergebnissen 1, 2 und 3.

5. Berechnung von Chlor aus den Ergebnissen von 1, 2, 3 und 4.

I. Ermittlung der günstigsten Bedingungen für möglichst vollständige Fällung von Jod und Brom.

Für die Ausführung dieses Bestimmungsverfahrens war es zunächst erforderlich, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen bei der Fällung eines Halogenidgemisches mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden, aber bekannten Menge Silbernitrat die darin enthaltenen Mengen Jodid und Bromid vollständig in den Silberhalogenidniederschlag übergeführt werden, sodaß in der darüberstehenden Lösung nur noch Chlorid, aber kein Bromid und kein Jodid mehr enthalten ist.

Zu diesem Zweck haben wir Fällungen mit unzureichenden Mengen Silbernitrat in gleichgroßen Proben desselben Halogenidgemisches von bekanntem Gehalt unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt und aus den sich ergebenden Niederschlagsgewichten nach dem weiter unten angegebenen Verfahren die einzelnen Bestandteile berechnet.

Es wurde ein Lösungsgemisch von Alkalihalogeniden hergestellt, in dem die Halogenide in folgendem molaren Verhältnis vorhanden waren: Cl:Br:J = 10:10:0,77. Zur Anwendung kamen je 100 *ccm*. Diese enthielten:

0,1	Millimol	Chlor	= 3,55 *mg* Cl,
0,1	„	Brom	= 7,99 *mg* Br,
0,0077	„	Jod	= 0,98 *mg* J,
also zusammen 0,2077	Milliäquivalente	Halogenide.	

Für die vollständige Ausfällung der Halogenide würden also 0,2077 Milliäquivalente Silbernitrat erforderlich sein. Dies entspricht 0,2077 *ccm* n-Silbernitratlösung, von denen 0,1077 *ccm* für die Ausfällung von Jod und Brom erfordert werden, während der Rest an Chlor gebunden würde. Wir verwendeten jedoch für die jeweilige Fällung statt dessen nur 0,15 *ccm* n-Silbernitratlösung, die natürlich nicht als solche, sondern als 1,5 *ccm*

0,1 n-Silbernitratlösung mit Hilfe einer Capillarpipette genau abgemessen wurden.

Die Fällungen wurden unter folgenden sechs verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt.

1. Zusatz der Silbernitratlösung zu der Halogenidlösung bei Zimmertemperatur und sofortiges Abfiltrieren.

2. Zusatz der Silbernitratlösung zu der Halogenidlösung bei Zimmertemperatur und Abfiltrieren nach 18 Stunden.

3. Zusatz der Silbernitratlösung bei Zimmertemperatur, anschließend Erhitzen während 1 Stunde auf dem Wasserbad und Abfiltrieren.

4. Zusatz der Silbernitratlösung bei Zimmertemperatur, anschließend Erhitzen während 4 Stunden auf dem Wasserbad und Abfiltrieren.

5. Zusatz der Silbernitratlösung zu der auf dem Wasserbad erhitzten Halogenidlösung und sofortiges Abfiltrieren.

6. Zusatz der Silbernitratlösung zu der auf dem Wasserbad erhitzten Halogenidlösung, anschließend weiteres Erhitzen auf dem Wasserbad während 1 Stunde und dann Abfiltrieren.

Die Ergebnisse dieser unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Wägungen wurden mit der Mikrowaage ausgeführt.

Tabelle 1.

Ermittlung der günstigsten Bedingungen für die Chlor- und Brombestimmung durch unvollständige Halogenfällung.

[Je 100 *ccm* Halogenidgemisch-Lösung (3,55 *mg* Cl, 7,99 *mg* Br, 0,98 *mg* J) mit je 0,15 *ccm* n-Silbernitratlösung versetzt.]

(Jod colorimetrisch bestimmt.)

Nr.	Fällungsbedingungen		Silberhalogenidniederschlag berechnet 26,65 *mg*	Brom gegeben 7,99 *mg*		Chlor gegeben 3,55 *mg*	
	Zusatz der $AgNO_3$-Lösung	Weitere Behandlung bis zum Abfiltrieren	gefunden *mg*	gefunden *mg*	%	gefunden *mg*	%
1	bei Zimmertemperatur	sofort abfiltriert	25,91	6,662	83,36	4,132	116,64
2	desgl.	18 Stunden bei Zimmertemperatur	26,12	7,039	88,08	3,968	111,92
3	desgl.	1 Stunde auf dem Wasserbad	26,56	7,831	97,98	3,617	102,02
4	desgl.	4 Stunden auf dem Wasserbad	26,59	7,884	98,66	3,593	101,34
5	in der Siedehitze	sofort abfiltriert	26,16	7,111	88,98	3,936	111,02
6	desgl.	1 Stunde auf dem Wasserbad	26,57	7,848	98,21	3,609	101,79

Die besten Analysenwerte wurden unter den bei 4 und 6 angegebenen Versuchsbedingungen erhalten. Das bedeutet, wie auch zu erwarten war: Die vollständigste Ausfällung von Bromid und Jodid ist dann zu erzielen, wenn der Silberhalogenidniederschlag längere Zeit erhitzt wird, sodaß die bei der ersten Fällung noch in Lösung bleibenden Reste von Jodid und Bromid möglichst vollständig durch Umsetzung mit dem Silberchlorid in Silbersalze übergehen können. Am besten wird die Fällung überhaupt in der Siedehitze ausgeführt und anschließend das Reaktionsgemisch noch längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Die unter den bei Nr. 4 und Nr. 6 angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführten Analysen sind mit den Ergebnissen von 101,34% und 101,79% Chlor, 98,66% und 98,21% Brom im Hinblick auf die geringen angewendeten Mengen als annehmbar anzusehen.

II. Beschreibung unseres Bestimmungsverfahrens.

Der besseren Übersicht halber sind hier sämtliche Zahlenwerte für die verwendeten Lösungen in *ccm* von n-Lösungen ausgedrückt. Im Versuch wurden natürlich Lösungen von geringerem Gehalt (0,1—0,001 n) verwendet unter Benutzung einer Capillarpipette.

Die in den nachfolgenden Formeln aufgeführten Zahlenwerte beziehen sich jeweilig auf 100 *ccm* Wasser. Die Gewichte sind in *mg* ausgedrückt. Die Atomgewichtsangaben sind der Atomgewichtstabelle 1933 [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, A, 22 (1933)] entnommen.

1. Colorimetrische Bestimmung des Jods. Für die colorimetrische Bestimmung hat sich das von uns kürzlich (17) beschriebene Röhrchengestell mit Schrägstellvorrichtung sehr bewährt. Hierbei genügen wenige *ccm* des Wassers oder der Lösung, auch bei geringem Jodgehalt, meist auch ohne vorheriges Einengen durch Abdampfen. Die Stärke der für die colorimetrische Bestimmung notwendigen Vergleichslösungen richtet sich nach der Größenordnung des Jodgehalts der Untersuchungsprobe. Als untere Nachweisgrenze ergab sich bei unseren Versuchen 0,000127 *mg* J in 5 *ccm* Lösung, entsprechend 0,025 *mg* J im Liter (=0,0002 millinormal) oder einer Verdünnung von 1:40000000. Auch der erkennbare Farbunterschied im Jodgehalt der einzelnen Proben entspricht dieser Menge Jod. Die Abstufung im Jodgehalt der bei Anwendung unseres Röhrchengestells in Betracht kommenden zwölf Vergleichslösungen wird man im allgemeinen in der Größe der erkennbaren Farbunterschiede oder aber auch, insbesondere bei Vorversuchen, in der doppelten oder dreifachen Größe wählen.

Als Reagens für die Überführung des Jod-Ions in freies Jod hat sich in unseren Versuchen die bereits früher (13) für colorimetrische Rhodanbestimmungen angesäuerte Ferrichloridlösung am besten bewährt.

Diese wird hergestellt, indem man 44 *ccm* „Liquor Ferri sesquichlorati (DAB VI)" und 100 *ccm* n-Salzsäure zusammen mit destilliertem Wasser auf 1 *l* auffüllt. Diese Lösung ist in bezug auf Eisen 0,1 m und in bezug auf Salzsäure 0,1 n. Als Stärkelösung benutzen wir eine aus „Amylum solubile" hergestellte 1%ige Lösung.

Die Vergleichslösungen mit steigendem Jodgehalt werden alle ebenso wie die Untersuchungsproben mit je 1 *ccm* der Reagenslösung und mit je 0,2 *ccm* der Stärkelösung versetzt.

2. Titrimetrische Bestimmung des Gesamthalogengehalts. Eine abgemessene Menge, z. B. 20 oder 100 *ccm* des Wassers, wird mit 0,1 n- oder 0,02 n-Silbernitratlösung entweder nach Mohr in neutraler Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat, oder nach Volhard unter Zusatz von Eisenalaun und Salpetersäure titriert. Verbrauchte Anzahl *ccm*, ausgedrückt in n-Silbernitratlösung = a *ccm* n-Lösung.

3. Unvollständige gravimetrische Fällungen mit einer Silberlösung bekannten Gehalts. Eine andere abgemessene Wasserprobe, möglichst die gleiche Menge (20 oder 100 *ccm*) wie bei 2, wird im Becherglas erwärmt und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt; dann wird tropfenweise eine bekannte, aber zur vollständigen Fällung unzureichende Menge ($= u_1$ *ccm*) n-Silbernitratlösung zugegeben und der Niederschlag noch ungefähr 1 Stunde unter möglichstem Lichtabschluß auf dem siedenden Wasserbad erwärmt.

Für die genaue Bestimmung werden zwei weitere Fällungen mit jeweils abgemessenen Mengen Silbernitratlösung (u_2 und u_3) ausgeführt. Zur ersten Fällung, die als Orientierungsversuch gilt, wird zweckmäßig die Hälfte oder ein Drittel der zur vollständigen Fällung notwendigen Menge Silbernitratlösung verwendet ($u_1 = {}^1/_2\,a$ oder ${}^1/_3\,a$). Aus der nach folgendem Abschnitt 4 vorläufig berechneten Menge Brom ergibt sich dann, wieviel Silbernitrat zur zweiten und dritten Fällung benutzt werden soll. Zweckmäßig nimmt man die anderthalbfache der zur Fällung von Bromid und Jodid zusammen erforderlichen Menge Silbernitratlösung, jedoch mindestens so viel, daß die Gewichtsunterschiede bei den einzelnen Wägungen nicht innerhalb der Wägefehlergrenze liegen. Bei Mineralwässern empfiehlt sich außerdem zu den Wägungen die Benutzung einer Mikrowaage.

4. Berechnung von Brom aus den Ergebnissen von 1, 2 und 3. Um die Menge des in den Halogensilberniederschlägen vorhandenen Broms zu bestimmen, führt man folgende Berechnungen aus: Zuerst berechnet man aus der colorimetrischen Bestimmung des Jods den Jodidgehalt ($=$ B *mg*) der für die gravimetrischen Fällungen benutzten Mengen Wasser (in unseren Fällungen 20 oder 100 *ccm*) und drückt ihn in *ccm* n-Jodlösung aus ($=$ b). Es ist $b = B : 126{,}92$ *ccm* n-Jodlösung. Diese

Anzahl *ccm* wird von der zur unvollständigen Fällung der Halogene benutzten Anzahl *ccm* (u) n-Silbernitratlösung abgezogen (u — b).

Nun werden einerseits die diesen *ccm* (u — b) entsprechenden Gewichtsmengen Silberchlorid (= V *mg*), andererseits wird die den b *ccm* n-Jodlösung entsprechende Menge Silberjodid (= Z *mg*) berechnet. Zieht man nun von den entsprechenden abgewogenen Gewichtsmengen des Halogensilberniederschlages (U) die Summe der berechneten Gewichtsmengen Silberjodid (Z) und Silberchlorid (V) ab [U — (V + Z) = W], so erhält man Zahlenwerte (W), die angeben, um wieviel die Halogensilberniederschläge (U) infolge ihres Gehalts an Bromid tatsächlich schwerer sind, als wenn sie nur Silberchlorid und Silberjodid enthalten würden. Die darin enthaltene Menge Brom läßt sich ohne weiteres leicht berechnen auf Grund folgender Verhältnisse der Atomgewichte:

$$Br : (Br - Cl) = 79{,}916 : 44{,}459 = 1{,}798.$$

Durch Malnehmen des Wertes W_1 mit 1,798 erhält man den vorläufigen Bromgehalt. Für die endgültige Brombestimmung nimmt man den Mittelwert der aus den folgenden beiden Bestimmungen sich ergebenden Werte W_2 und W_3 [$\frac{1}{2}(W_2 + W_3) = W$]

$$W \,.\, 1{,}798 = C \ (mg \text{ Brom}).$$

5. Berechnung von Chlor aus den Ergebnissen von 1, 2, 3 und 4. Da einerseits die in den Untersuchungsproben enthaltene Gesamtmenge der Halogene, ausgedrückt in *ccm* n-Silbernitratlösung (= a *ccm*), und andererseits die in den gleichen Proben enthaltene Menge Jod (= b *ccm*) bekannt ist, braucht man nur die gefundene Menge Brom (= C *mg*) in *ccm* n-Lösung auszudrücken (= c) und dann die Summe der beiden Werte von Jod und Brom (= b + c) von dem Gesamthalogengehalt (= a *ccm*) abzuziehen, um den Gehalt an Chlor (= d *ccm*) ausgedrückt in n-Lösung zu erhalten

$$a - (b + c) = d.$$

Durch Malnehmen dieses Wertes mit 35,457 erhält man dann das Gewicht des darin enthaltenen Chlors (= D *mg*):

$$d \,.\, 35{,}457 = D \ (mg \text{ Chlor}).$$

C. Praktische Beispiele: Bestimmung der Halogene in zwei Mineralwässern.

Von den nach diesem Verfahren der Halogenbestimmungen ausgeführten Mineralwasseranalysen seien hier als Beispiele die Bestimmungen des Halogengehalts der beiden Mineralquellen von Bad Liebenstein in Thüringen angegeben. Es handelt sich um die sogenannte Kochsalzquelle und um die Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle*). Beide Mineralquellen enthalten die drei Halogene nebeneinander.

*) Für die freundliche Zusendung der erforderlichen Quellwässer sprechen wir auch an dieser Stelle der Badedirektion von Bad Liebenstein unseren verbindlichsten Dank aus.

1. Colorimetrische Bestimmung des Jods. Die Füllung der zwölf Vergleichsröhrchen und ihr Gehalt an Jod ergibt sich aus den in Tab. 2 enthaltenen Angaben

Tabelle 2.

Herstellung der colorimetrischen Vergleichslösungen. (Colorimeter-Tabelle).

Röhrchen-Nummer	I	III	V	VII	IX	XI
ccm Kaliumjodidlösung .. (0,005 millinormal)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
ccm Wasser	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Millinormal-Jodgehalt der 5 *ccm*	0	0,0002	0,0004	0,0006	0,0008	0,0010
ccm Stärkelösung (1%) ..	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ccm salzsaure Ferrichloridlösung (0,1 *m*)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Röhrchen-Nummer	II	IV	VI	VIII	X	XII
ccm Kaliumjodidlösung .. (0,005 millinormal)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
ccm Wasser	4,9	4,7	4,5	4,3	4,1	3,9
Millinormal-Jodgehalt der 5 *ccm*	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007	0,0009	0,0011
ccm Stärkelösung (1%) ..	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ccm salzsaure Ferrichloridlösung (0,1 *m*)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Kochsalzquelle.
5 *ccm* der ursprünglichen Quelle stimmen im Farbton überein mit Vergleichslösung III, sind also in bezug auf Jod 0,0002 millinormal.

Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle.
5 *ccm* der ursprünglichen Quelle stimmen überein mit Vergleichslösung IV, sind also in bezug auf Jod 0,0003 millinormal.

Um diese Werte noch durch Kontrollanalysen zu erhärten, wurden, da diese Mengen an der unteren Grenze der Nachweismöglichkeit bei unseren colorimetrischen Verfahren liegen, 50 *ccm* der beiden Wässer nach Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion auf 10 *ccm* eingeengt, und davon noch je zwei Untersuchungen gemacht.

2 *ccm* der eingeengten Lösung, verdünnt auf 5 *ccm*, stimmen im Farbton überein mit Vergleichslösung V (0,0004 mn).

5 *ccm* stimmen überein mit Vergleichslösung XI (0,0010 mn).

Unter Berücksichtigung der Einengung und der Verdünnung auf 5 *ccm* ergibt sich in beiden Fällen ein Jodgehalt von 0,0002 mn. Das entspricht einem Gehalt von 0,0025 *mg* Jod in 100 *ccm*.

2 *ccm* der eingeengten Lösung, verdünnt auf 5 *ccm*, stimmen überein mit Vergleichslösung VII (0,0006 mn).

3,0 *ccm*, verdünnt auf 5 *ccm*, stimmen überein mit Vergleichslösung X (0,0009 mn).

Unter Berücksichtigung der Einengung und der Verdünnung auf 5 *ccm* ergibt sich in beiden Fällen ein Jodgehalt von 0,0003 mn. Das entspricht einem Gehalt von 0,0038 *mg* Jod in 100 *ccm*.

Aus diesen Werten werden b und Z berechnet.

2. Titrimetrische Bestimmung des Gesamthalogengehaltes nach Volhard.

Kochsalzquelle	Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle
100 *ccm* verbrauchen 6,160 *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung.	100 *ccm* verbrauchen 1,457 *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung.

3. Unvollständige gravimetrische Fällungen mit einer Silbernitratlösung bekannten Gehaltes.

Zuerst wurde bei beiden Wässern, wiederum für je 100 *ccm*, zur unvollständigen gravimetrischen Fällung ungefähr ein Drittel der zur vollständigen titrimetrischen Fällung verbrauchten n-Silbernitratlösung angewendet (u_1).

Erste Fällungen.

Kochsalzquelle	Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle
$u_1 = 2{,}00$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung	$u_1 = 0{,}50$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung
$b = 0{,}00002$ *ccm*	$b = 0{,}00003$ *ccm*
$u_1 - b = 1{,}99998$ *ccm*	$u_1 - b = 0{,}49997$ *ccm*
$(u_1 - b) . 143{,}337 = V_1$	
$1{,}99998 . 143{,}337 = 286{,}671$ *mg* $= V_1$	$0{,}49997 . 143{,}337 = 71{,}664$ *mg* $= V_1$
$U_1 = 286{,}684$ *mg*	$U_1 = 71{,}676$ *mg*
$Z = 0{,}00469$ *mg*	$Z = 0{,}00702$ *mg*
(Z berechnet aus der colorimetrischen Bestimmung)	
$Z + V_1 = 286{,}67569$ *mg*	$Z + V_1 = 71{,}67102$ *mg*
$U - (Z + V_1) = W_1$	
$286{,}684 - 286{,}676 = 0{,}008$ *mg* $= W_1$	$71{,}676 - 71{,}671 = 0{,}005$ *mg* $= W_1$
$W_1 . 1{,}798 =$ vorläufiger Wert für Brom	
$0{,}008 . 1{,}798 = 0{,}0144$ *mg* Brom in 100 *ccm*	$0{,}005 . 1{,}798 = 0{,}0090$ *mg* Brom in 100 *ccm*.

Endgültige (zweite und dritte) Fällungen.

Da in 100 *ccm* der beiden Wässer nur weniger als 1 *mg* Brom vorhanden ist, wurden zu den endgültigen Fällungen, um den Unterschied W im Verhältnis zum Gewicht des Silberniederschlags U möglichst groß

zu machen, in beiden Fällen noch erheblich geringere Mengen Silbernitrat angewendet, und zwar für die zweiten Fällungen bei beiden Quellen 0,0050 *ccm* n-Silbernitratlösung, für die dritten Fällungen je 0,0040 *ccm*. Um das Abmessen dieser geringen Mengen zu ermöglichen, verwendeten wir eine 0,001 n-Silbernitratlösung, für die zweiten Fällungen je 5,0 *ccm*, für die dritten Fällungen je 4,0 *ccm* dieser Lösung.

Zweite Fällungen.

Kochsalzquelle	Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle
$u_2 = 0{,}0050$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung	$u_2 = 0{,}0050$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung
$u_2 - b = 0{,}00498$ *ccm*	$u_2 - b = 0{,}00497$ *ccm*
$V_2 = 0{,}7138$ *mg*	$V_2 = 0{,}7124$ *mg*
$Z = 0{,}004696$ *mg*	$Z = 0{,}007044$ *mg*
$U_2 = 0{,}734$ *mg*	$U_2 = 0{,}733$ *mg*
$U_2 - (Z + V_2) = W_2$	
$0{,}734 - 0{,}7185 = 0{,}0155 = W_2$	$0{,}733 - 0{,}7194 = 0{,}0136 = W_2$.

Dritte Fällungen.

$u_3 = 0{,}0040$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung	$u_3 = 0{,}0040$ *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung
$u_3 - b = 0{,}00398$ *ccm*	$u_3 - b = 0{,}00397$ *ccm*
$V_3 = 0{,}5705$ *mg*	$V_3 = 0{,}5691$ *mg*
$U_3 = 0{,}590$ *mg*	$U_3 = 0{,}590$ *mg*
$U_3 - (Z + V_3) = W_3$	
$0{,}590 - 0{,}5752 = 0{,}0148 = W_3$	$0{,}590 - 0{,}5761 = 0{,}0139 = W_3$.

4. Berechnung von Brom aus den Mittelwerten von W_2 und W_3.

Kochsalzquelle	Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle
$^1/_2\ (W_2 + W_3) = W$	
$^1/_2\ (0{,}0155 + 0{,}0148) = 0{,}0152 = W$	$^1/_2\ (0{,}0136 + 0{,}0139) = 0{,}0138 = W$
$W \cdot 1{,}798 = C$ (Brom)	
$0{,}0152 \cdot 1{,}798 = 0{,}0273$ *mg* Brom in 100 *ccm* = C.	$0{,}0138 \cdot 1{,}798 = 0{,}0248$ *mg* Brom in 100 *ccm* = C.

5. Bestimmung des Chlors durch Berechnung.

Kochsalzquelle	Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle
$a = 6{,}160$ *ccm* n-Lösung	$a = 1{,}475$ *ccm* n-Lösung
(aus der titrimetrischen Bestimmung)	
$b = 0{,}00002$ *ccm* n-Lösung	$b = 0{,}00003$ *ccm* n-Lösung
(aus der colorimetrischen Bestimmung)	
$C : 79{,}916 = c$	
$0{,}0273 : 79{,}916 = 0{,}00034$ *ccm* n-Lösung = c	$0{,}0248 : 79{,}916 = 0{,}00031$ *ccm* n-Lösung = c
$a - (b + c) = d$	
$6{,}160 - 0{,}00036 = 6{,}15964$ *ccm* n-Lösung = d	$1{,}475 - 0{,}00034 = 1{,}47466$ *ccm* n-Lösung = d
$d \cdot 35{,}457 = D$	
$6{,}15964 \cdot 35{,}457 = 218{,}36$ *mg* Chlor in 100 *ccm* = D.	$1{,}47466 \cdot 35{,}457 = 52{,}29$ *mg* Chlor in 100 *ccm* = D.

Tabelle 3.
Bestimmung des Halogengehalts der beiden Liebensteiner Mineralquellen.
Zusammenstellung der Analysenergebnisse.

	Kochsalz-Quelle			Eisen-, Mangan-, Arsen-Quelle		
	mg in 100 *ccm*	*g* im Liter	milli-normal	*mg* in 100 *ccm*	*g* im Liter	milli-normal
Chlor	218,36	2,1836	61,60	52,29	0,5229	14,75
	Fresenius	(2,184)	(61,60)	Fresenius	(0,5224)	(14,73)
Brom	0,0273	0,000273	0,0034	0,0248	0,000248	0,0031
	Fresenius	(0,000273)	(0,0034)	Fresenius	(0,000252)	(0,0032)
Jod	0,0025	0,000025	0,0002	0,0038	0,000038	0,0003
	Fresenius	(0,000020)	(0,0002)	Fresenius	(0,000039)	(0,0003)

In Tab. 3 haben wir die von uns gewonnenen Ergebnisse für den Gehalt der beiden Mineralquellen an Chlor, Brom und Jod zusammengestellt, gleichzeitig auch umgerechnet auf den Grammgehalt im Liter. Zum Vergleich haben wir unter die von uns gefundenen Werte in Klammern die vom Chemischen Laboratorium Fresenius, Wiesbaden 1929 erhaltenen Ergebnisse gesetzt. Ein Vergleich zeigt, daß zwischen den Ergebnissen von Fresenius und denen von uns gute Übereinstimmung besteht.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren mitgeteilt zur Bestimmung kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor, bei welchem in geeigneter Weise colorimetrische, titrimetrische und gravimetrische Bestimmungsverfahren zur Anwendung gelangen. Das Verfahren ist besonders für die Halogenbestimmungen in Mineralwässern brauchbar, zumal bei seiner Ausführung in den meisten Fällen eine Einengung des Wassers nicht erforderlich ist.

Schrifttum.

(Zeitlich geordnet.)

1. F. Mohr, Ann. der Chem. **47**, 363 (1855).
2. F. Pisani, Compt. rend. **44**, 352 (1857).
3. F. Field, Quart. Journ. Chem. Soc. [10] **39**, 234 (1857).
4. P. Jannasch und K. Aschoff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **1**, 144 (1892); vergl. diese Ztschrft. **34**, 613 (1895).
5. H. Baubigny, Compt. rend. **127**, 1219 (1898); vergl. diese Ztschrft. **43**, 56 (1904).
6. J. Bekk, Chem. Ztg. **39**, 405 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 56 (1916).

7. K. Fajans und H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 228 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 370 (1927).
8. R. Berg, diese Ztschrft. **69**, 369 (1926).
9. Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Leipzig (1926).
10. F. Ottensooser, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **122**, 77 (1926).
11. A. Petrovsky, vergl. diese Ztschrft. **77**, 151 (1929).
12. G. G. Longinescu und Th. J. Pirtea, vergl. diese Ztschrft. **86**, 321 (1931).
13. G. Lockemann und W. Ulrich, Biochem. Ztschrft. **243**, 150 (1931).
14. Z. Szabó, diese Ztschrft. **90**, 189 (1932).
15. R. Lang und J. Messinger, diese Ztschrft. **88**, 336 (1932).
16. B. A. Skopintzew, diese Ztschrft. **92**, 175 (1933).
17. G. Lockemann, W. Ulrich und Th. Kunzmann, Chem. Ztg. **57**, 18 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 350 (1933).

Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse.

I. Mitteilung:

Die fällungsanalytische potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen, sowie einer Reihe von Metall-Ionen unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden.

Von

H. Brintzinger und **E. Jahn.**

[Eingegangen am 24. Juli 1933.]

Für fällungsanalytische potentiometrische Titrationen lassen sich bekanntlich die verschiedenartigsten Umsetzungen verwerten, sofern nur wenigstens ein Teilvorgang konzentrationsrichtig durch eine Elektrode angezeigt wird. Außer den Vorgängen, bei denen eine Hilfselektrode dieser Forderung entspricht — wie z. B. eine von Jod umgebene Platinelektrode im Fall der Titration von Silber-Ion mit Halogen-Ion —, eignen sich hierfür besonders alle solchen Reaktionen, bei denen ein Metall als Indikatorelektrode auf die Konzentration seiner Ionen richtig anspricht. Als potentialbildendes System wurde hierfür immer das System Metall/Metall-Kation in Betracht gezogen, mit dessen Hilfe es in der Tat auch gelingt, verschiedene Metall-Kationen, sowie die diese Kationen fällenden Anionen, bezw. die mit diesen Kationen Komplexverbindungen liefernden Anionen zu bestimmen. So lassen sich z. B. Silbersalze mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, Rhodaniden oder Cyaniden unter Verwendung einer Indikatorelektrode aus Silber titrieren und ebenso umgekehrt diese Halogen-, bezw. Pseudohalogen-Ionen mit Silbernitrat bei Benutzung einer Silberelektrode.

Nun gibt es aber außer dem erwähnten System Metall/Metall-Kation noch das potentialbildende System Metall/Metall-Anion, bei dem das Metall, als Indikatorelektrode verwendet, ebenfalls auf die Konzentration seiner

Anionen richtig anzusprechen vermag. Die prinzipielle Bedeutung dieses Systems für die potentiometrische Maßanalyse scheint bisher noch nicht erkannt worden zu sein. Es gibt eine große Zahl von Titrationsmöglichkeiten, wenn man die Anionen aller säurebildenden Metalle, auf deren Konzentration eine Elektrode aus diesem Metall richtig anspricht, als Fällungsmittel für die verschiedensten Kationen, mit denen sie schwerlösliche Verbindungen einzugehen vermögen, benutzt. Außerdem können umgekehrt diese Anionen mit Hilfe der ihnen entsprechenden Metallelektrode unter Verwendung eines geeigneten Kations als Fällungsmittel leicht der potentiometrischen Bestimmung zugänglich gemacht werden. So gelingt es, z. B., Chromat, Molybdat und Wolframat mit Bariumchloridlösung als Maßflüssigkeit bei Anwendung der jeweils zugehörigen Indikatorelektrode aus Chrom, Molybdän, bezw. Wolfram mit großer Genauigkeit potentiometrisch zu titrieren.

Versuchsanordnung.

Als Vergleichselektrode dient eine Normal-Kalomel-Elektrode, die durch einen in einer Capillare endigenden Stromschlüssel mit dem Titriergefäß verbunden ist. Durch geeignet angebrachte Zuführungen und Hähne läßt sich der Stromschlüssel unter Umständen auch während des Versuchs mit n-KCl-Lösung durchspülen, die von einem über der Apparatur angebrachten Vorratsgefäß geliefert wird. Als Titriergefäß wird ein Kochkolben benutzt, der durch einen fünffach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Die Durchbohrungen des Stopfens dienen der Durchführung des Stromschlüssels, des Rührers, des bis 120° C zeigenden Thermometers, welches zugleich als Thermoregulator dient, der mit der Bürette verbundenen Zulaufröhre für die Maßflüssigkeit, sowie der Elektrode. Als Bürette wird eine Mikrobürette angewendet, die 0,01 *ccm* abzulesen gestattet. Die Elektroden sind Drähte aus Molybdän, Wolfram und, da Chromdrähte nicht verfügbar sind, aus verchromtem V 2 A-Stahl. Zur Heizung des als Titriergefäß benutzten Kochkolbens dient ein elektrischer Ofen, der durch den oben erwähnten Regulator auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Nullinstrument ist ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ Amp. je Skalenteil. Der Meßdraht aus V 2 A-Stahl liegt auf einer Walzenbrücke. Die Länge des Meßdrahtes ist in 1000 Teile eingeteilt. Der Brückenwiderstand beträgt 47 Ohm.

Die potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ion.

Chromat.

Die der Titration zugrunde liegende Reaktion ist:

$$CrO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = BaCrO_4.$$

Indikatorelektrode ist ein Draht aus verchromtem V 2 A-Stahl. Um

eine genügend rasche Potentialeinstellung zu erzielen, führt man die Titration bei etwa 95° C aus.

Die nachstehende Tab. 1 zeigt in Teilstrichen am Meßdraht den Verlauf der Titration einer Natriumchromatlösung mit einer etwa 0,1 n-Bariumchloridlösung, deren Faktor = 0,7164 ist.

Tabelle 1.

ccm	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet	*ccm*	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet
0,00	105		2,78	119,5	250
0,50	107	4	2,79	137,5	1800
1,00	108	2	2,80	139,0	150
1,50	109,5	3	2,81	140,5	150
2,00	110,5	2	2,82	141,0	50
2,50	112,0	4	2,85	142,0	33
2,60	113,0	10	2,90	143,0	20
2,70	113,5	5	3,00	144,0	10
2,75	115,0	30	4,00	147,0	3
2,77	117,0	100			

Der Verlauf einer solchen Titrationskurve ist in Abb. 35 wiedergegeben.

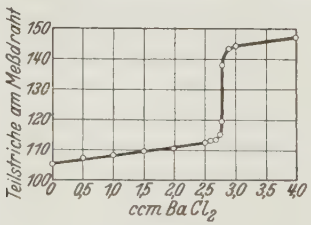


Abb. 35.
Titration von CrO_4'' mit $Ba^{..}$.

Beleganalysen:

Vorhanden:	11,60 *mg*	CrO_4''	Gefunden:	11,60 *mg*	CrO_4''
	11,60 „	„		11,60 „	„
	11,60 „	„		11,60 „	„
	23,20 „	„		23,20 „	„

Molybdat.[1])

Die Titration gründet sich auf folgende Reaktion:

$$MoO_4'' + Ba^{..} = BaMoO_4.$$

[1]) Anm. bei der Korrektur: Über die Titration von Molybdat mit Blei- oder Quecksilber(1)-perchlorat siehe auch P. Dickens und R. Brennecke, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf **14**, 249 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1325 (1933).

Indikatorelektrode ist ein Molybdändraht. Die Titration wird bei 95° C ausgeführt, um die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung zu beschleunigen. Tab. 2 gibt den Titrationsverlauf in Teilstrichen am Meßdraht wieder für eine Titration von Natriummolybdat mit einer etwa 0,1 n-Bariumchloridlösung, deren Faktor = 0,7164 ist.

Tabelle 2.

ccm	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet	*ccm*	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet
0,00	35,0		2,73	47,0	250
		2			
0,50	36,0		2,74	49,5	250
		2			
1,00	37,0		2,75	73,0	2350
		3			
1,50	38,5		2,76	75,5	250
		2			
2,00	39,5		2,77	77,0	150
		3			
2,50	41,0		2,78	78,0	100
		10			
2,60	42,0		2,80	78,5	25
		15			
2,70	43,5		3,00	79,5	5
		50			
2,72	44,5		4,00	82,0	2,5

Abb. 36 stellt eine derartige Titrationskurve dar.

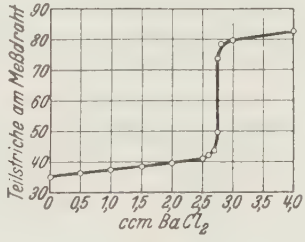


Abb. 36.
Titration von MoO_4'' mit $Ba^{..}$.

Beleganalysen:

Vorhanden:	9,46 *mg* Mo	Gefunden:	9,45 *mg* Mo
	9,46 „ „		9,45 „ „
	18,92 „ „		18,91 „ „

Wolframat.

Die Reaktion ist:

$$WO_4'' + Ba^{..} = BaWO_4.$$

Indikatorelektrode ist ein Wolframdraht. Titrationstemperatur: 95° C. Einen typischen Titrationsverlauf zeigt Tab. 3 (S. 400) in Teilstrichen am Meßdraht. Titriert wurde Natriumwolframat mit der oben angegebenen Bariumchloridlösung.

Tabelle 3.

ccm	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet	*ccm*	Teilstriche am Meßdraht	Differenz auf 1 *ccm* berechnet
0,00	181		2,78	192	200
0,50	182	2	2,79	218	2600
1,00	183	2	2,80	219,5	150
1,50	184	2	2,81	220,5	100
2,00	184,5	1	2,82	221,0	50
2,50	186,5	4	2,85	222,0	33
2,60	187,0	5	2,90	222,5	10
2,70	187,0	0	3,00	223,5	10
2,75	188,5	30	4,00	226,0	2,5
2,77	190,0	75			

Abb. 37 gibt einen solchen Titrationsverlauf wieder.

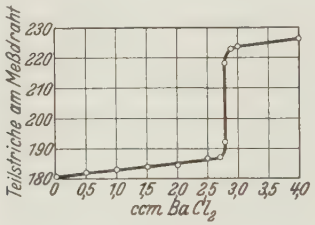


Abb. 37.
Titration von WO_4'' mit $Ba^{\cdot\cdot}$.

Beleganalysen:

Vorhanden:	18,40 *mg* W	Gefunden:	18,39 *mg* W
	18,40 „ „		18,45 „ „
	36,80 „ „		36,78 „ „

Natriummolybdatlösung als Maßflüssigkeit für die potentiometrische Titration von Barium-, Strontium-, Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Mangan-Ion.

Mit den angeführten Kationen liefert Natriummolybdat schwerlösliche Verbindungen nach dem allgemeinen Schema

$$Me^{\cdot\cdot} + MoO_4'' = MeMoO_4.$$

Diese Reaktionen lassen sich zur potentiometrischen Bestimmung der betreffenden Kationen benutzen, da eine Molybdänelektrode konzentrationsrichtig auf Molybdat-Ion anspricht. Barium-, Strontium-, Blei- und Cadmium-Ion werden am besten bei einer Temperatur von etwa 95° C titriert, damit die Potentialeinstellung rasch genug erfolgt; für die Titration von Kupfer- und Mangan-Ion erwies sich die Zimmer-

temperatur als günstiger. Ferner fanden wir, daß ein Zusatz von wenigen Tropfen einer etwa 2 n-Natriumacetatlösung zu der Kupfersalzlösung zur Erzielung guter Resultate bei der Titration von Kupfersalzen erforderlich ist, da dadurch die schwach saure Reaktion der Kupfersalze abgestumpft wird. Infolge der etwas geringeren Schwerlöslichkeit von

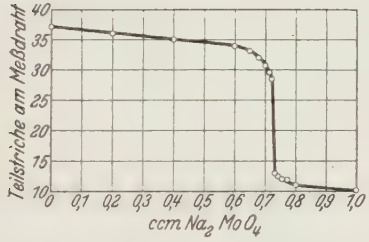


Abb. 38.
Titration von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

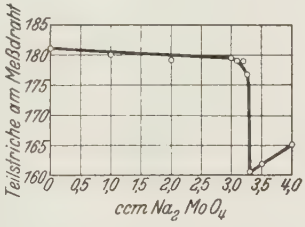


Abb. 39.
Titration von $Sr^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

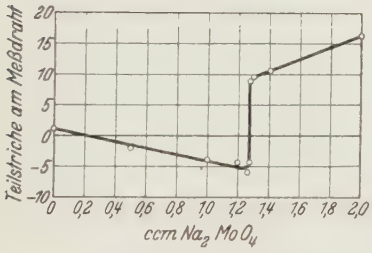


Abb. 40.
Titration von $Pb^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

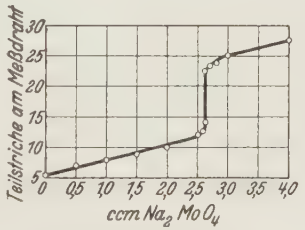


Abb. 41.
Titration von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

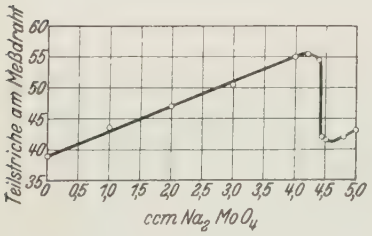


Abb. 42.
Titration von $Cd^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

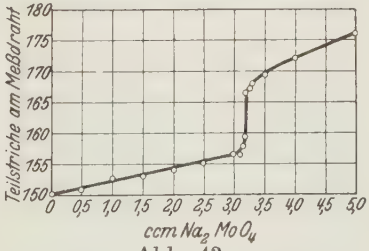


Abb. 43.
Titration von $Mn^{\cdot\cdot}$ mit MoO_4''.

Strontiummolybdat und Manganmolybdat setzt man vorteilhafterweise bei der Titration von Strontium und Mangan etwa 20—30 *ccm* Alkohol zu der ungefähr 60—70 *ccm* betragenden Gesamtflüssigkeitsmenge zu. Trotzdem erfolgt bei der Titration des Strontiums die Einstellung des Potentials verhältnismäßig langsam. Die Titrationskurven sind in den Abbildungen 38 bis 43 dargestellt.

Beleganalysen:

	Vorhanden	Gefunden
$Ba^{\cdot\cdot}$:	9,84 *mg*	9,88 *mg*
	9,84 „	9,88 „
	9,84 „	9,88 „
	19,68 „	19,63 „
	19,68 „	19,76 „
$Sr^{\cdot\cdot}$:	28,39 „	28,41 „
	28,39 „	28,41 „
	28,39 „	28,41 „
$Pb^{\cdot\cdot}$:	26,00 „	26,01 „
	26,00 „	26,01 „
	26,00 „	26,01 „
$Cu^{\cdot\cdot}$:	16,84 „	16,60 „
	16,84 „	16,60 „
	16,84 „	16,60 „
$Cd^{\cdot\cdot}$:	35,52 „	35,44 „
	35,52 „	35,55 „
	35,52 „	35,55 „
$Mn^{\cdot\cdot}$:	24,00 „	23,87 „
	24,00 „	23,87 „
	24,00 „	23,98 „

Natriumchromat und Natriumwolframat als Maßflüssigkeiten für die potentiometrische Titration.

Die Lösungen von Natriumchromat und Natriumwolframat lassen sich für die potentiometrische Maßanalyse ebenfalls vorzüglich als Maßflüssig-

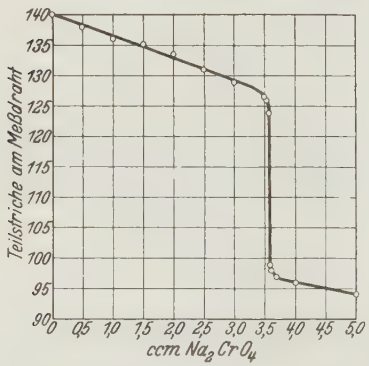


Abb. 44.
Titration von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit CrO_4''.

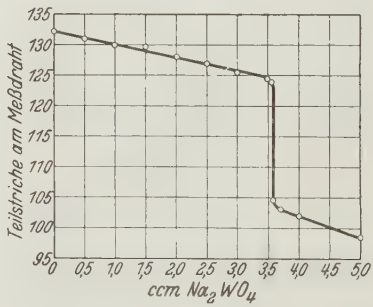


Abb. 45.
Titration von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit WO_4''.

keiten anwenden, da Indikatorelektroden aus Chrom, bezw. Wolfram auf die Konzentration von Chromat-, bezw. Wolframat-Ionen richtig

ansprechen. In den Abbildungen 44 und 45 (S. 402) seien als Beispiele vorläufig nur je eine Titration von Barium mit Natriumchromat, bezw. Natriumwolframat graphisch dargestellt. Beide Analysen werden am besten bei 95° C ausgeführt. Die Potentialeinstellung erfolgt in beiden Fällen sehr gut und verhältnismäßig schnell.

Beleganalysen:

	Vorhanden	Gefunden
$Ba^{\cdot\cdot}$ titriert mit CrO_4'':	49,20 *mg*	49,17 *mg*
	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	98,40 „	98,35 „
	98,40 „	98,35 „
$Ba^{\cdot\cdot}$ titriert mit WO_4'':	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	49,20 „	49,17 „
	98,40 „	98,35 „
	98,40 „	98,35 „

Ebenso läßt sich eine Reihe anderer Kationen mit Hilfe von Chromat- und Wolframat-Ionen und unter Anwendung einer Chrom-, bezw. Wolframelektrode potentiometrisch titrieren. Hierüber, sowie über die Möglichkeit, mehrere Metalle nebeneinander nach dieser Methode zu bestimmen, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden[1]).

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Die titrimetrische Bestimmung von Perchloraten.

Ein Beitrag zur Mikroanalyse des Kaliums.

Von

Adolf Bolliger.

[Eingegangen am 29. Juli 1933.]

Trotz der immer wieder hervorgehobenen Mängel wird auf biologischem Gebiet das Kalium meistens als Kaliumnatriumkobaltinitrit bestimmt. Die Bestimmung als Perchlorat wird wenig ausgeführt, da sowohl die Wägung des Niederschlags als auch die notwendige Entfernung der Sulfate als zu umständlich empfunden wird. Da jedoch die nasse Veraschung von biologischem Material mit Perchlorsäure Vorteile aufweist[2]), wurde eine titrimetrische Methode ausgearbeitet, die die erwähnten Nachteile nicht besitzt und die vor allem mikrochemisch verwendet werden kann.

[1]) In dieser Mitteilung sollen auch die genauen Umschlagspotentiale ε_U für die colorimetrischen Titrationen angegeben werden.

[2]) A. Bolliger, The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science **10**, 57 (1932).

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Der in Wasser gelöste Perchloratniederschlag wird mit einem gemessenen Überschuß von Methylenblauchlorid (gewöhnlich Methylenblau genannt) umgesetzt. Man entfernt das gebildete Methylenblauperchlorat und titriert den Überschuß des Methylenblaus mit einer Pikrinsäurelösung zurück. Die Tatsache, daß Methylenblauperchlorat wie auch Methylenblaupikrat mit Chloroform ausgeschüttelt werden können, jedoch Methylenblau und Pikrinsäure in Chloroform unlöslich sind, ermöglicht eine scharfe Bestimmung des Endpunktes.

Die zur Analyse benutzten Reagenzien sind in genügender Reinheit käuflich. Aus Methylenblau „Merck", chemisch rein und chlorzinkfrei, $C_{16}H_{18}SCl \cdot 3\,H_2O$ (als einbasisches Salz aufgefaßt), wird durch Abwägen von 3,74 *g* und Lösen in 1 *l* Wasser eine 0,01 n-Stammlösung hergestellt. Der Titer dieser Lösung kann mit dem einer n-Silbernitratlösung verglichen werden. Der sonst störende Farbstoff wird mit einem Überschuß einer Alkaliperchloratlösung ausgefällt, während das in der Lösung verbleibende Chlor-Ion nach Entfernung des Niederschlags von Methylenblauperchlorat sogleich titriert werden kann. Aus reiner Pikrinsäure wird ebenfalls durch Abwägen eine 0,01 n-Stammlösung bereitet. Eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung kann auch verwendet werden, die nach der Verdünnung auf das 10fache Volumen annähernd eine 0,02 n-Lösung ergibt. Die Pikrinsäurelösung wird mit der nämlichen Technik, die bei der Bestimmung des Überschusses von Methylenblau bei der Perchloratanalyse gezeigt werden wird, gegen die Methylenblaulösung standardisiert. Die Titer der Methylenblau- und der Pikrinsäurelösungen bleiben während einer Dauer von mindestens 2 Wochen konstant. Als Puffer wurde eine ungefähr 20%ige Natriumhydrophosphatlösung verwendet.

Bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Perchlorat, bis zu ungefähr 1,0 *mg*, wäscht man zweckmäßig die wäßrige Perchloratlösung sogleich in einen entsprechend großen cylindrischen Scheidetrichter, in dem sich bereits einige *ccm* Chloroform befinden. Dann gibt man einen abgemessenen Überschuß von 0,001 n-Methylenblaulösung und etwa 0,3 *ccm* der sauren Natriumhydrophosphatlösung zu und beginnt sogleich mit ungefähr 3mal soviel Chloroform als wäßrige Lösung das gebildete Methylenblauperchlorat auszuschütteln, ohne eine Krystallisation abzuwarten. Gutes Schütteln und mehrmaliges Wechseln des Chloroforms sind notwendig, um eine genügend vollständige Entfernung des nur mäßig löslichen Methylenblauperchlorats zu erreichen. Auf jeden Fall soll die letzte Portion Chloroform, die zur Entfernung des Methylenblauperchlorats angewendet wurde, farblos sein, da andernfalls infolge der Dissoziation des Methylenblauperchlorats in der

großen vorliegenden Verdünnung bei der Titration mit Pikrinsäure zu viel Methylenblau gefunden wird.

Die Trennung zwischen der sehr verdünnten Methylenblaulösung und dem Chloroform erfolgt rasch. Wenn eine scharfe Scheidung der Schichten abgewartet wird, treten keine nennenswerten Verluste ein. Beim Gebrauch von konz. Methylenblaulösungen können jedoch Verluste durch das Ausschütteln fühlbar werden, besonders dann, wenn noch ein großer Überschuß von Methylenblau vorliegt. Im allgemeinen dürfte bei der Bestimmung von sehr kleinen Mengen von Perchloraten eine Gesamtkonzentration von ungefähr 0,0005 m Methylenblau zufriedenstellend sein. Bei viel größeren Verdünnungen werden die Resultate zu niedrig.

Nach der Entfernung des gebildeten Methylenblauperchlorats titriert man das überschüssige Methylenblau in Gegenwart von Chloroform mit einer 0,001 n-Pikrinsäurelösung. Das gebildete Methylenblaupikrat löst sich sehr leicht in Chloroform mit grüner Farbe. Wenn nun das Methylenblaupikrat mit Chloroform ausgeschüttelt wird, so lichtet sich die wäßrige Methylenblaulösung entsprechend dem Zusatz von Pikrinsäurelösung. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die wäßrige Schicht farblos ist. Wenn ein Überschuß an Pikrinsäure zugegeben wird, nimmt die obenauf schwimmende wäßrige Schicht einen gelblichen Farbton an. Schon während der Titration muß das Chloroform, wenn es infolge des gebildeten Methylenblaupikrats eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat, erneuert werden. In der Nähe des Endpunktes, wenn die wäßrige Schicht nur noch schwach bläulich ist, muß nach vorhergehendem Ausschütteln das Chloroform unbedingt erneuert werden, bis es annähernd farblos bleibt. Gelegentlich tritt am Ende der Titration in der wäßrigen Schicht ein schwach grünlichblauer Farbton auf, der die Beobachtung des Endpunktes etwas erschwert. Trotzdem gelingt es bei gründlicher Auswaschung mit Chloroform immer, den Endpunkt auf einen Bereich von 0,01—0,02 *ccm* einer 0,001 n-Pikrinsäurelösung genau festzulegen. Sollte der Endpunkt überschritten worden sein, was sich durch eine gelbliche oder gelblichgrüne Färbung der wäßrigen Schicht kund tut, dann ist immer noch die Möglichkeit vorhanden, mit der 0,001 n-Methylenblaulösung auf Farblos zurückzutitrieren. Im Zweifelsfall kann durch Zugabe von 1 Tropfen Methylenblaulösung und ungefähr 2 *ccm* frischem Chloroform ein kleiner Überschuß von Pikrinsäure leicht nachgewiesen werden, indem beim Ausschütteln die farblose Chloroformschicht eine deutlich grüne Farbe annimmt.

Da die Löslichkeit von Methylenblauperchlorat in Chloroform nicht sehr groß ist, empfiehlt es sich, bei Mengen von über 1 *mg* Perchlorat den größtmöglichen Teil des gebildeten Methylenblauperchlorats in

fester Form abzutrennen. Gemäß Literaturangabe[1]) lösen 100 *ccm* Wasser 7,66 *mg* Methylenblauperchlorat bei 18° C. Es ist also vorteilhaft, das Perchloratsalz in möglichst wenig Wasser zu lösen und eine konz. Methylenblaulösung zu nehmen, z. B. 0,02 n. Hierauf läßt man die Mischung einige Stunden in der Kälte stehen. Das in feinen Nadeln auskrystallisierte Methylenblauperchlorat wird von der überschüssigen Methylenblaulösung durch Abzentrifugieren oder durch Absaugen getrennt. Nach dem Abzentrifugieren wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag noch 2mal mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird jeweils ebenfalls durch Zentrifugieren vom Niederschlag getrennt, es wird mit der abgegossenen Methylenblaulösung vereinigt. Wird das Methylenblauperchlorat abgesaugt, so werden die Krystalle noch 4mal mit möglichst wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Zu der überschüssigen Methylenblaulösung werden dann ebenfalls ungefähr 0,3 *ccm* einer 20%igen sauren Natriumphosphatlösung zugegeben. Dann wird die gesamte Lösung im Schütteltrichter mit Chloroform ausgeschüttelt, um wie bei kleineren Mengen das noch in Lösung verbliebene Methylenblauperchlorat zu entfernen. Die obenauf schwimmende Methylenblaulösung darf nicht zu konzentriert sein, da die Trennung von der Chloroformschicht weniger rasch vor sich geht und weniger scharf ist. Ebenso werden die kleinen Verluste beim Ausschütteln entsprechend größer. Im allgemeinen dürfte für größere Mengen eine Konzentration von 0,001 m Methylenblau befriedigend sein.

Nach viermaligem gründlichen Ausschütteln mit ungefähr doppelt so viel Chloroform wie Methylenblaulösung hat man das Methylenblauperchlorat hinlänglich entfernt, um mit der Titration beginnen zu können. Nach jedem Ausschütteln muß jedoch ebenfalls die scharfe Trennung zwischen der wäßrigen und der Chloroformschicht abgewartet werden. Die Titration mit Pikrinsäure verläuft gleich wie bei den Analysen, bei denen das Methylenblauperchlorat nicht in fester Form abgetrennt wurde. Gegebenenfalls kann eine konz. Pikrinsäurelösung verwendet werden, z. B. 0,02 n.

Wird nach dem Abzentrifugieren, bezw. Absaugen das noch verbleibende Methylenblauperchlorat nicht ausgeschüttelt, so fallen die Resultate ungefähr 0,4—0,5 *mg* zu niedrig aus. So wurden in dem Fall von 2 *mg* Kaliumperchlorat im Mittel nur noch 1,64 *mg* wiedergefunden, von 10 *mg* 9,5, von 20 *mg* 19,5, von 50 *mg* 49,6 *mg*. Bei Mengen unter 10 *mg* muß also auf jeden Fall das noch verbleibende Methylenblauperchlorat entfernt werden.

---

[1]) K. A. Hofmann, Fr. Hartmann und U. Hofmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 2748 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 305 (1926).

Für Beträge von über 10 *mg* Perchlorat dürften diese Resultate für manche Zwecke genügend genau sein, während die Umgehung des Ausschüttelns von Methylenblauperchlorat einen erklecklichen Zeitgewinn darstellt.

Bei kleinen wie bei größeren Mengen von zu analysierenden Perchloraten hat man jedoch darauf zu achten, daß man einen wirklichen Überschuß an Methylenblau zusetzt. Die Löslichkeit von Methylenblauperchlorat kann nämlich leicht einen Überschuß an Methylenblau vortäuschen. Bei einiger Übung kann man zwar trotzdem an der Tiefe der Farbe schon einen verhältnismäßig noch kleinen Überschuß an Methylenblau feststellen. Sollte jedoch nicht genügend Methylenblau zugegeben worden sein, so wird das in den Fällen, in denen das Methylenblauperchlorat mit Chloroform ausgeschüttelt wird, sofort an der hellblauen wäßrigen Schicht beobachtet und dann kann noch mehr Farbstofflösung nachgegeben werden. In den Fällen, in denen das Methylenblauperchlorat nicht ausgeschüttelt wird, empfiehlt es sich, im Zweifelsfall einen deutlichen Überschuß an Farbstoff zuzugeben. In diesen Fällen nämlich ist ein großer Überschuß an Methylenblau weniger gefährlich als in den Fällen, in denen infolge des mehrfachen Ausschüttelns von Methylenblauperchlorat mit Chloroform leicht etwas von der wäßrigen Schicht verloren gehen kann. Bei kleineren Mengen, bei denen vom gebildeten Methylenblauperchlorat getrennt werden muß, soll der Überschuß mindestens 1,0 *ccm* 0,001 n-Methylenblaulösung betragen, denn bei einem Überschuß von unter 0,6 *ccm* wurden immer zu niedrige Resultate gefunden. Bei einem Überschuß von mehr als 3,0 *ccm* 0,001 n-Methylenblaulösung werden leicht zu hohe Werte gefunden, da, wie schon erwähnt, beim Ausschütteln Verluste an Farbstoff eintreten können.

Die Fehlerbreite, mit der man bei verschieden großen Mengen zu rechnen hat, ergibt sich aus der Tabelle (S. 408). Beträge von 0,025 *mg* Kaliumperchlorat konnten noch mit einem Fehler von 5% wieder gefunden werden. Noch kleinere Mengen z. B. 0,01 *mg* können nur noch geschätzt werden mit einem Fehler von 10% oder mehr. Die Methode dürfte namentlich von Vorteil sein bei Mengen, die mit einer gewöhnlichen analytischen Waage nicht mehr genau gewogen werden können. Die Anwesenheit von Sulfaten und Phosphaten stört nicht, und die Titration mit Pikrinsäure ist verhältnismäßig einfach und rasch.

Bezüglich der Ausscheidung des Kaliums als Kaliumperchlorat in der anorganischen Analyse verweisen wir auf die bekannte Methode von Th. Schlösing[1]) und W. Wense[2]), die in der Modifikation von

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **11**, 193 (1872).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **4**, 691 (1891); vergl. diese Ztschrft. **36**, 707 (1897).

G. Frederick Smith[1]) ohne weiteres auf kleine Mengen übertragbar sein dürfte. Auf biochemischem Gebiet ist die Abscheidung des Kaliums

Lösung, enthaltend $KClO_4$	Gefunden $KClO_4$	Fehler	
mg	*mg*	%	
0,025	0,026	+ 4	MP* ausgeschüttelt
0,025	0,0238	— 5	„ „
0,05	0,049	— 2	„ „
0,05	0,05	0	„ „
0,1	0,098	— 2	„ „
0,1	0,099	— 1	„ „
0,4	0,4	0	„ „
0,4	0,39	— 2,5	„ „
1,0	0,99	— 1	„ „
1,0	0,99	— 1	„ „
2,0	2,0	0	„ „
2,0	2,01	+ 0,5	„ auszentrifugiert und ausgeschüttelt
5,0	5,04	+ 0,8	„ „ „ „
10,0	10,06	+ 0,6	„ „ „ „
10,0	9,5	— 5,0	„ auszentrifugiert, nicht ausgeschüttelt
50,0	49,6	— 0,8	„ „ „ „
100,0	100,2	+ 0,2	„ „ „ „

* MP = Methylenblauperchlorat.

als Kaliumperchlorat ein Problem, das sich mit den verschiedenen Typen von Material ändert. Dieses soll an anderer Stelle erörtert werden.

Zusammenfassung.

Methylenblau kann mit Pikrinsäure maßanalytisch bestimmt werden. Dieser Befund kann auf die quantitative Perchloratbestimmung angewendet werden, indem die Perchlorate mit einem Überschuß von Methylenblau als Methylenblauperchlorat gefällt werden und das überschüssige Methylenblau mit Pikrinsäure zurücktitriert wird. Diese Methode kann auch mikroanalytisch verwendet werden.

Zürich, Laboratorium der Medizinischen Universitätspoliklinik (Prof. Dr. W. Löffler).

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 762 (1925).

Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen.

[2. Mitteilung.][1])

Über den Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon.

Von

Günther Rienäcker und Werner Schiff.

[Eingegangen am 3. August 1933.]

Der Nachweis kleiner Zinkmengen in Gegenwart anderer Metalle stößt auf Schwierigkeiten, die durch die Mehrdeutigkeit der meisten mikrochemischen Zinkreaktionen bedingt sind. Infolgedessen sind Trennungsoperationen unerläßlich, die oft nicht nur zeitraubend und umständlich sind, sondern auch Substanzverluste (z. B. durch Adsorption) bedingen, die bei Vorliegen kleiner Substanzmengen ins Gewicht fallen können. Dies setzt den Wert mancher an sich guter und empfindlicher Reaktionen herab, insbesondere für die Anforderungen der chemischen Mineral- und Erzmikroanalyse, die als Ergänzung der mikroskopischen Erzuntersuchung oft nötig ist zum Zweck der raschen und einfachen Identifizierung kleiner, aus Erzen und Gesteinen herauspräparierter Mineralmengen. Für diesen Zweck sind besonders hohe Anforderungen an die Spezifität einer Reaktion zu stellen.

Die bekannten älteren Verfahren zum Nachweis kleiner Zinkmengen durch mikroskopische Identifizierung krystallisierter Reaktionsprodukte sind sehr vieldeutig; dies gilt insbesondere auch von der gebräuchlichen Reaktion mit Kaliummercurirhodanid $K_2Hg(CNS)_4$[2]), bei der außerdem manche Begleitelemente den Krystallhabitus der Zinkfällung sehr verändern, ohne selbst eine Fällung zu geben[3]). Neuere krystallochemische Methoden, so die Reaktion mit Ammoniumrhodanid und Hydrazin[4]), mit Pyridin und Bromid[5]), mit Chinolin[6]) erfordern ebenfalls die Abtrennung der störenden Begleiter.

Von größerer Spezifität ist ein von A. Benedetti-Pichler[7]) angegebenes Verfahren: Das Zink wird mit Kaliumhexacyanokobaltiat gefällt und die Fällung zu Rinmans Grün verglüht. Allerdings sind die

[1]) 1. Mitteilung (Beryllium): diese Ztschrft. **88**, 29 (1932).

[2]) R. Cohn, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 3502 (1901); H. Grossmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **37**, 414 (1903).

[3]) Siehe z. B. M. N. Short, Microscopic Determination of the Ore Minerals, Bulletin of U. S. Dep. of Int. Geolog. Surv. 825, S. 129 (1931).

[4]) P. Ray und P. B. Sarkar, Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 243 (1930).

[5]) J. M. Kolthoff und H. Hamer, Pharm. Weekbl. **61**, 1222 (1924); Mikrochemie **2**, 92 (1924).

[6]) I. M. Korenman, Pharm. Zentralhalle **71**, 769 (1930).

[7]) Diese Ztschrft. **70**, 257 (1927).

Bedingungen und die Zeitdauer des Ausglühens von großem Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Probe und setzen daher einige Übung voraus.

Aussichtsreicher erschien es, Farbreaktionen des Zinks in den Dienst der Mikromineralanalyse zu stellen; es wurden die Reaktionen mit Kaliumferricyanid und Diphenylamin[1]), mit Resorcin[2]) und mit Dithizon [Diphenylthiocarbazon][3]) in dieser Hinsicht untersucht. Es gelang, für die an sich vieldeutige Dithizonreaktion neue Arbeitsbedingungen zu finden, die ihre Mehrdeutigkeit ganz wesentlich herabsetzen und überdies ihre nachteilig große Empfindlichkeit etwas vermindern.

Dagegen ließen sich geeignete Ausführungsbedingungen für die beiden anderen Farbreaktionen nicht finden. So wird die Ferricyanid-Diphenylaminreaktion, bei der Zink in essigsaurer Lösung eine dunkle Fällung ergibt, durch alle Elemente gestört, die unlösliche Ferro- oder Ferricyanide bilden, insbesondere durch Cadmium, Kupfer, Eisen und Mangan. Eine Trennung von diesen Metallen durch überschüssige Natronlauge oder Aufschluß mit Natriumhydroxyd führt nicht zum Erfolg, da ein großer Teil des Zinks an die Hydroxydgele adsorptiv gebunden wird; überdies wird die Empfindlichkeit der Reaktion durch die großen Mengen Natriumacetat, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure entstehen, außerordentlich verringert.

Die gleichen Schwierigkeiten der Abtrennung stellen sich der Anwendung der Resorcinreaktion entgegen.

Der Nachweis des Zinks mit Dithizon.

Zum Nachweis des Zinks mit Dithizon wird nach H. Fischer[4]) die neutrale oder schwach essigsaure Zinklösung mit einer Lösung des Reagenses in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt; die grüne Farbe der Tetrachlorkohlenstoffphase schlägt dann nach Rot um. Dabei entsteht ein inneres Komplexsalz des Zinks mit Dithizon, das in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich ist. Die Reaktion ist in dieser Form in keiner Weise spezifisch, unter anderen geben Kupfer, Blei und Quecksilber ähnliche Farbumschläge. Außerdem ist die Reaktion derart empfindlich (es lassen sich noch 0,025 γ Zn bei dieser Ausführungsart nachweisen), daß bereits mit den im normalen destillierten Wasser enthaltenen Metall-

[1]) W. H. Cone und L. C. Cady, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 2214 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 214 (1928). E. Eegriwe, diese Ztschrft. **74**, 226 (1928).

[2]) A. del Campo Cerdan, Ann. Chim. anal. appl. **14**, 205 (1909); vergl. diese Ztschrft. **82**, 382 (1930); K. Fabich, Verhandlungen der geologischen Bundesanstalt Wien, Nr. 9 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 382 (1930).

[3]) H. Fischer, Mikrochemie **8**, 319 (1930); Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 1025 (1929). Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**, 158 (1925); vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927).

[4]) a. a. O.

spuren eine Reaktion eintritt. Man ist also zur Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln gezwungen, z. B. zur Benutzung doppelt destillierten Wassers. So wertvoll eine solche Empfindlichkeit für die Spurensuche ist, so unerwünscht ist sie, wenn es sich darum handelt, bei der Untersuchung kleinster Mineralmengen deren Hauptbestandteil zu erkennen.

Schüttelt man dagegen eine alkalische Zinklösung mit dem Reagens, so färbt sich nicht nur die Tetrachlorkohlenstoffschicht rot, sondern auch die darüber befindliche wäßrige Lösung[1]). Nimmt man die Rotfärbung der alkalischen wäßrigen Lösung als Kriterium, so beträgt die Erfassungsgrenze nur noch 5 γ, die Reaktion ist also nicht mehr als überempfindlich zu bezeichnen. Außerdem wird auf diese Weise die Eindeutigkeit der Reaktion ganz wesentlich gesteigert, wie folgende Übersicht zeigt:

Je 500 γ folgender Ionen gaben nach dem Schütteln mit Dithizon in der alkalisch-wäßrigen und in der Tetrachlorkohlenstoffphase folgende Färbungen:

Metall-Ion	Alkalische wäßrige Schicht	Tetrachlorkohlenstoffschicht
Ag	weißlich-trübe	rosa
As	gelb	rot
Cd	farblos	rot
Cu	farblos	grünbraun
Fe(3)	gelb	rosa
Hg(2)	farblos	rot
Mn	gelb	gelb
Pb	gelb	rosa
Sb	farblos	bräunlich
Zn	rot	rot
Co	farblos	gelb
Ni	farblos	gelb

In alkalischer Lösung ist also die Färbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht durchaus unspezifisch, die Rotfärbung der wäßrigen Lösung tritt aber nur bei Anwesenheit von Zink auf. An der Grenzfläche beider Phasen bilden sich bei den meisten Elementen Niederschläge, die im allgemeinen die Farbe der Hydroxyde haben, bei Anwesenheit von Silber entsteht jedoch ein violetter, bei Blei ein roter Niederschlag.

Die Ausführung der Reaktion gestaltet sich folgendermaßen:

[1]) In einer inzwischen erschienenen Mitteilung [Angew. Chem. **46**, 445 (1933)] erwähnt H. Fischer diese Rotfärbung der wäßrigen alkalischen Lösung bei Anwesenheit von Zink.

Arbeitsvorschrift 1.

a) Als Reagensglasreaktion: Einige Tropfen der Probelösung werden mit je 0,5 *ccm* 2 n-Natronlauge und Dithizonlösung (10 *mg* Dithizon auf 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff) kräftig geschüttelt; Rotfärbung der wäßrigen Phase zeigt die Anwesenheit von Zink an.

b) Als Tüpfelreaktion: Ein Tropfen der Probelösung wird auf dem Uhrglas mit einem Tropfen 2 n-Natronlauge und einigen Tropfen Dithizonlösung versetzt; unter Anblasen wird mit einem Glasstab so lange gerührt, bis der Tetrachlorkohlenstoff verdampft ist. Eine himbeerrote Lösung zeigt Zink an. Die Farbe etwa auftretender Flocken[1]) bleibt unberücksichtigt.

Nachweis in Gegenwart anderer Metalle.

Die Zinkreaktion in der wäßrigen Lösung tritt auch bei Gegenwart der meisten Metalle auf, die in der Übersicht angeführt wurden. Ausnahmen bilden Cadmium, Kupfer und Quecksilber, in deren Gegenwart die Zinkreaktion nicht eintritt. In der Ausführungsform b stören nur Kupfer und Quecksilber. Es konnten keine Reaktionsbedingungen aufgefunden werden, unter denen die Störung ausbleibt, so daß hier eine Abtrennung erfolgen muß.

Der nächstliegende Weg der Trennung mit überschüssiger Natronlauge ist auch hier wie in vielen anderen Fällen[2]) wegen der starken Verluste durch Adsorption nicht gangbar. Eine Maskierung, bezw. Fällung des Quecksilbers und Kupfers mit Cyanid oder Jodid gelingt nicht, doch lassen sie sich durch Schwefelwasserstoff vom Zink trennen. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten, mit Natronlauge versetzten Filtrat läßt sich das Zink störungsfrei und eindeutig nachweisen. Die Trennung läßt sich im Emichschen Spitzröhrchen mit einem Zeitaufwand von nur wenigen Minuten glatt durchführen.

Falls also der direkte Nachweis ohne Trennung keine positive Zinkreaktion ergeben hat, verfährt man folgendermaßen:

Arbeitsvorschrift 2.

Die Probelösung (bezw. Lösung des Minerals in Säure) wird vorsichtig eingedampft, mit 1—2 Tropfen 2 n-Salzsäure aufgenommen und in ein Emichsches Spitzröhrchen übergeführt. Durch eine feine Capillare leitet man kurze Zeit Schwefelwasserstoff in die Lösung ein und zentrifugiert dann auf der Handzentrifuge. Die überstehende klare Lösung wird mit einer Capillare auf ein Uhrglas übertragen, vorsichtig eingedampft, mit 1 Tropfen 2 n-Natronlauge aufgenommen und mit einigen Tropfen Dithizon unter Anblasen bis zum völligen Verdunsten des Tetrachlor-

[1]) Siehe die Zusammenstellung auf Seite 413.
[2]) Siehe z. B. G. Rienäcker, diese Ztschrft. 88, 29 (1932).

kohlenstoffs verrührt. Eine Rotfärbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Zink an.

Die Dithizonlösung (10 *mg* in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst) ist nicht unbegrenzt haltbar; sie soll kräftig grün gefärbt sein.

Beleganalysen.

Standardlösung: Zinksulfatlösung mit einem Gehalt von 1 *mg* Zink in 1 *ccm*.

Erfassungsgrenze:

	a) im Reagensglas mit 0,5 *ccm* 2 n-Natronlauge + 0,5 *ccm* Dithizonlösung	b) auf dem Uhrglas (Tüpfelreaktion)
50 γ Zn	+	+
25 γ Zn	+	+
12,5 γ Zn	+	+
10 γ Zn	+	+
5 γ Zn	+	+
2,5 γ Zn	—	—
1 γ Zn	—	—

Nachweis neben anderen Metallen: 50 γ Zn ließen sich nachweisen nach Arbeitsvorschrift 1

a) im Reagensglas neben je 50 γ Ag, As, Fe(3), Mn, Pb, Sb, Al, CrO_4, jedoch nicht neben je 50 γ Cu, Cd, Hg(2);

b) auf dem Uhrglas neben je 50 γ Ag, As, Fe(3), Mn, Pb, Sb, Cd, jedoch nicht neben je 50 γ Cu und Hg(2);

nach Arbeitsvorschrift 2 (Trennung mit H_2S) auch neben 50 γ Cu, Cd, Hg(2).

Reaktion anderer Metalle mit Dithizon:

a) im Reagensglas: siehe die Übersicht auf Seite 411.

b) auf dem Uhrglas ergaben je 50 γ der untersuchten Metalle folgende Färbungen:

Ag: violette Flocken
Cd: bräunliche Flocken
Cu: braune Trübung
Fe(3): gelbe Flocken
Hg(2): schwachrosa Lösung
Mn: braune Flocken
Pb: rote Flocken
Sb: hellorangegelbe Lösung
(Zn: himbeerrote Lösung).

Nachweis in Mineralien:

	Zink-reaktion
1 *mg* eines Mimetisits von Tsumeb (frei von Cu und Hg) . . .	+
0,4 *mg* einer Zinkblende von Freiberg/Sa. (viel Fe, kein Cu und Hg)	+
0.5 *mg* einer Zinkblende, unbekannter Fundort (wenig Fe, Cu und Hg(?)haltig)	+
0,2 *mg* einer Zinkblende von Ammeberg, Schweden (viel Fe, kein Cu und Hg)	+
0,4 *mg* einer Zinkblende von Santander (frei von Cu und Hg) . .	+

Der Zinknachweis mit Dithizon in der qualitativen Analyse.

Im Gang der qualitativen Analyse liegt Zink zusammen mit den Metallen der Schwefelammoniumgruppe vor. Bei Benutzung der gebräuchlichen Trennung mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd wird es zusammen mit Aluminium und Chrom von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan getrennt, wobei das Zink in Zinkat, das Aluminium in Aluminat und das Chrom in Chromat übergeführt wird. Der übliche Zinknachweis erfolgt nach Abtrennung von Aluminium und Chrom in essigsaurer Lösung entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit Kaliumferrocyanid. Beide Reaktionen sind aber, besonders in der Hand des Studenten, nicht immer eindeutig; der Zinknachweis gibt in der qualitativen Analyse oft Anlaß zu Fehlern.

Statt dessen kann man eine Probe des alkalischen Filtrats von dem Eisen-Mangan-Niederschlag mit etwa $^1/_2$—$^1/_3$ ihres Volumens an Dithizonlösung kräftig durchschütteln. Zeigt die wäßrige Phase nach dem Absitzen des Tetrachlorkohlenstoffs eine rotorange bis rote Färbung, so ist Zink vorhanden.

Die Rotfärbung ist auch in Lösungen eindeutig erkennbar, die durch Chromat gelb gefärbt sind. In Gegenwart von Zink schlägt dann die Farbe von Hellgelb nach Orangerot um, sie ist der einer Bichromatlösung vergleichbar. Dieser Farbumschlag ist noch deutlich festzustellen bei einem Verhältnis von Cr (als CrO_4'') : Zn = 200 : 1; übersteigt die Chromatmenge dieses Verhältnis, so läßt sich die Dithizonreaktion in dieser Form nicht mehr anwenden.

Zusammenfassung.

1. Die gebräuchlichen Mikroreaktionen des Zinks entsprechen wegen ihrer Vieldeutigkeit nicht den Anforderungen der Mineral- und Erzmikroanalyse.

2. Eine neue Ausführungsform der Dithizonreaktion wird vorgeschlagen: Ausführung in alkalischer Lösung unter Berücksichtigung der

Farbe der wäßrigen Lösung. In dieser Ausführungsform ist die Reaktion wesentlich eindeutiger und nicht mehr überempfindlich.

3. Es wird eine Arbeitsvorschrift für die Ausführung der Reaktion in Anwesenheit der störenden Metalle Kupfer und Quecksilber gegeben.

4. Die Dithizonreaktion in alkalischer Lösung läßt sich zum Nachweis des Zinks im Trennungsgang der normalen qualitativen Analyse in Gegenwart von Aluminat und Chromat mit Vorteil verwenden.

Herrn Prof. Dr. E. Zintl, dem Vorstand der anorganischen Abteilung, sind wir für das Interesse an dieser Arbeit und seine Förderung zu großem Dank verpflichtet.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität, anorganische Abteilung.

Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen.

[3. Mitteilung][1]).

Nachweis von Tantal und Niob in Mineralien.

Von

Günther Rienäcker und **Werner Schiff.**

[Eingegangen am 3. August 1933.]

Die Eigenschaften der Niob- und Tantalverbindungen bieten wenig Möglichkeiten für spezifische und empfindliche Reaktionen. Der Nachweis dieser Elemente und ihre Trennung gehört daher zu den schwierigsten Aufgaben der Analyse, insbesondere bei Vorliegen kleiner Substanzmengen. Nur wenige Verbindungen sind in krystallisierter Form so darzustellen, daß eine Identifizierung unter dem Mikroskop gelingt, nämlich das Natriumtantalat[2]), und die komplexen Fluoride K_2TaF_7, K_2NbOF_5[3]) und $K_4Ta_4O_5F_{14}$[4]). Der Nachweis als Natriumtantalat ist sehr wenig spezifisch; die Darstellung der komplexen Fluoride setzt eine große Übung voraus, außerdem ist die Reaktion wenig empfindlich und recht unbequem, da in flußsaurer Lösung gearbeitet werden muß. A. R. Powell und W. R. Schoeller[5]) empfehlen eine Farbreaktion

---

[1]) 1. Mitteilung (Beryllium): diese Ztschrft. **88**, 29 (1932); 2. Mitteilung (Zink): diese Ztschrft. **94**, 409 (1933).

[2]) K. Haushofer, Sitzungsber. d. k. bayrisch. Akad. 1899, S. 3. Mikroskopische Reaktionen Braunschweig S. 105 (1885).

[3]) L. Weiss und M. Landecker, Ztschrft. f. anorg. Chem. **64**, 65 (1900); vergl. diese Ztschrft. **59**, 235 (1920).

[4]) R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, S. 185 (1912).

[5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **151**, 233 (1926); vergl. diese Ztschrft. **75**, 204 (1928).

mit Tannin, die aber erst nach Anwendung eines umständlichen Trennungsganges eindeutig ist.

Zum raschen Nachweis von Tantal und Niob in Mineralien sind diese Reaktionen wenig geeignet, vor allem nicht bei Vorliegen kleiner Substanzmengen.

Zur Abtrennung und quantitativen Bestimmung der Erdsäuren wird ihre Eigenschaft benutzt, aus heißer, schwach saurer Lösung als Ta_2O_5-, bezw. Nb_2O_5-Hydrogel auszuflocken. Es wurde gefunden, daß sich diese Reaktion unter geeigneten Bedingungen zum eindeutigen Nachweis der Erdsäuren, insbesondere des Tantals, anwenden läßt; die Empfindlichkeit erlaubt die Ausführung als Halbmikroverfahren.

Ein spezifischer Nachweis des Niobs gelingt durch Überführung in einen Alizarinlack der dreiwertigen Stufe dieses Elements.

A. Nachweis des Tantals durch hydrolytische Abscheidung der Tantalsäure.

Die Abscheidung der Erdsäuren durch Hydrolyse wird im allgemeinen folgendermaßen vorgenommen: Die Oxyde werden mit Bisulfat geschmolzen, die Schmelze wird durch Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd gelöst und die Lösung nach Zugabe von schwefliger Säure gekocht; es fallen dann nach einiger Zeit die Erdsäurehydrogele aus. Beim Lösen der Schmelze in der peroxydhaltigen Schwefelsäure bilden sich wohl die beständigen Persäuren $HNbO_4$ und $HTaO_4$[1]), diese werden aber durch die schweflige Säure wieder reduziert werden.

Die Ausscheidung durch Hydrolyse in saurer Lösung ist keineswegs ohne weiteres spezifisch für Niob und Tantal, sie teilen diese Eigenschaft mit Kieselsäure, Zinnsäure, Wolframsäure und Titansäure. Da SiO_2, SnO_2 und Wolframate durch Bisulfat nicht aufgeschlossen werden, geben sie in der Mineralanalyse keinen Anlaß zu Störungen, hingegen ist es recht schwierig, ein Ausflocken der Titansäure zu verhindern[2]).

Die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Abscheidung der Erdsäuren ist bekanntlich von der Acidität der Lösung abhängig; Tantal hydrolysiert in stark saurer Lösung rasch und vollständig, Niob und Titan nur in schwach saurer Lösung, die Abscheidung der letzteren ist häufig unvollkommen. Zur Trennung von Niob und Tantal wird die Abscheidung von Titan in der quantitativen Analyse durch Zusatz von Salicylsäure verhindert[3]); diese Methode läßt sich für den Nachweis kleiner Niob- und Tantalmengen in Gegenwart von Titan nicht anwenden, da sich die schwer lösliche Salicylsäure ausscheidet.

[1]) P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Ztschrft. f. anorg. Chem. **20**, 340 (1899).

[2]) R. J. Meyer und O. Hauser, a. a. O. S. 126 und 182 ff.

[3]) Für die Überlassung dieses Präparats sei Herrn Prof. G. von Hevesy auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Es lassen sich jedoch Aciditätsbedingungen einhalten, unter denen auch kleine Tantalmengen ausflocken, Titan dagegen in Lösung bleibt.

Dabei verfährt man folgendermaßen:

Man schmelzt auf dem Luftbad mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Natriumbisulfat, raucht mehrmals mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure ab, nimmt mit 1,5 *ccm* eines Gemisches von gleichen Teilen 10%iger Schwefelsäure und 3%igem Wasserstoffperoxyd auf und läßt 15 Minuten stehen. Nach Filtration durch ein Jenaer Mikroglasfilter setzt man je 1 *ccm* Wasser und etwa 0,2 n-schwefliger Säure zu, erhitzt in einem kleinen Jenaer Abdampfschälchen auf dem Mikrobrenner zum Sieden und gibt unter ständigem Kochen als Ersatz für verdampfendes Wasser allmählich 3 *ccm* der Lösung von schwefliger Säure zu. Nach 10 Minuten Kochen sind bei Anwesenheit von Tantal bereits die ersten Flocken zu erkennen; man verdünnt mit etwas Wasser und kocht weitere 5 Minuten. Eine gelartige weiße Ausscheidung zeigt die Anwesenheit von Tantal an.

Unter diesen Bedingungen hydrolysiert nur Tantal aus; liegt gleichzeitig Niob vor, so scheidet sich die Niobsäure größtenteils mit dem Tantal zusammen ab, hingegen hydrolysieren reine, tantalfreie Niobsäure und Titansäure unter diesen Bedingungen nicht aus.

Die Erfassungsgrenze für reines Tantal liegt bei 0,5 *mg* Ta_2O_5, entsprechend 0,41 *mg* Ta.

Enthält die Lösung Wolframat, so scheidet sich gelbe Wolframsäure aus, die sich im Gegensatz zur Tantalsäure in verdünnten Alkalien löst.

Zinn(4)-salze in Lösung hydrolysieren gleichfalls, doch ist dies für die Mineralanalyse ohne Bedeutung, da die oxydischen Zinnerze durch Bisulfat nicht aufgeschlossen werden. Die übrigen Begleiter in Tantalmineralien — Eisen und Mangan — stören ebenfalls nicht.

Phosphorsäure verhindert die Ausscheidung der Erdsäuren, vermutlich infolge der Bildung komplexer Säuren; den gleichen störenden Einfluß haben große Mengen Kieselsäure. Während die dreifache Gewichtsmenge SiO_2 auf die Hydrolyse des Tantals keinen Einfluß hat, scheiden sich bei Anwesenheit der neunfachen Menge selbst größere Tantalmengen nicht aus. Da aber Silicate in den oxydischen Tantalmineralien nicht als Bestandteil, sondern höchstens als Gangart vorkommen, werden Störungen durch große Kieselsäuremengen in der Mineralanalyse nicht zu befürchten sein.

Beleganalysen.

Ausgangsmaterial: Ta_2O_5 wurde aus einer Lösung von K_2TaF_7 (Kahlbaum) durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen hergestellt. Das verwendete Niobpentoxyd war tantalfrei, enthielt aber 1% HfO_2[1]).

[1]) Für die Überlassung dieses Präparats sei Herrn Prof. G. von Hevesy auch an dieser Stelle bestens gedankt.

1.	Ta_2O_5	1	*mg*						+
2.	Ta_2O_5	0,7	„						+
3.	Ta_2O_5	0,5	„						+
4.	Ta_2O_5	0,2	„						—
5.	TiO_2	1	„						—
6.	SiO_2	3	„						—
7.	Nb_2O_5	1	„						—
8.	SnO_2	3	„						—
9.	0,25 *mg*	Ta_2O_5,	0,25 *mg*	Nb_2O_5,	1,5 *mg*	SiO_2			+
10.	0,13 „	Ta_2O_5,	0,13 „	Nb_2O_5,	0,8 „	SiO_2			—
11.	0,5 „	Ta_2O_5,	4,5 „	SiO_2					—
12.	0,7 „	Ta_2O_5,	6,3 „	SiO_2					—
13.	1 „	Ta_2O_5,	9 „	SiO_2					—
14.	Na_2SnCl_6	10	„						+
15.	Na_2WO_4	3	„						+ (gelbe Ausscheidung, löslich in 2 n-Natronlauge).

Der Tantalnachweis zur Identifizierung von Mineralien geschieht am besten als Halbmikroverfahren mit einer Substanzmenge von 3—5 *mg*, bei sehr tantalarmen Proben mit entsprechend größeren Mengen.

Es wurde versucht, die Hydrolyse in Gegenwart organischer Farbstoffe vorzunehmen, in der Absicht, entweder durch eine Reaktion der Erdsäuren mit dem Farbstoff unter Bildung schwerlöslicher Verbindungen den Nachweis empfindlicher und spezifischer zu gestalten oder aber durch adsorptive Anfärbung die Gele besser sichtbar zu machen. Alle Versuche in dieser Richtung schlugen fehl[1]).

B. Nachweis des Niobs als Niob(3)-Alizarinlack.

Die leichte Reduzierbarkeit der Niob(5)-verbindungen zur dreiwertigen Stufe bietet Möglichkeiten zum Nachweis und zur Bestimmung dieses Elements neben Tantal[2]). Die Lösungen des dreiwertigen Niobs sind leicht durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff in saurer Lösung darzustellen, sie sind gefärbt. Je nach der Konzentration sind sie von grüner, blauer oder schmutziggrauer Farbe, die jedoch nicht so intensiv und charakteristisch ist, daß man ihr Auftreten nach S. J. Kiehl und D. Hart[3]) als Reaktion auf Niob anwenden könnte. Auch die Gelbfärbung der Niob(3)-lösung auf Zusatz von Rhodanid[4]) ist nach unseren

[1]) Näheres siehe in der Dissertation von W. Schiff, Freiburg 1933.

[2]) Nb(3)-lösungen sind starke Reduktionsmittel, sie entfärben z. B. Permanganat; hierauf beruht eine titrimetrische Bestimmungsmethode in Gegenwart von Ta: F. D. Metzger und C. E. Taylor, Ztschrft. f. anorg. Chem. **62**, 383 (1909); vergl. diese Ztschrft. **59**, 240 (1920).

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1608 (1928).

[4]) M. E. Pennington, Journ. Americ. Chem. Soc. **18**, 38 (1896).

Erfahrungen nicht von so großer Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit, daß sie mit Erfolg zur Erkennung von Niob in der Mineralanalyse anzuwenden wäre.

Aus essigsaurer, acetatgepufferter Niob(3)-lösung fällt in der Siedehitze auf Zusatz von alkoholischer Alizarinlösung ein flockiger, roter Niederschlag aus, dessen Auftreten zum Nachweis des Niobs benutzt werden kann.

Die Versuche wurden mit einer Lösung ausgeführt, die folgendermaßen hergestellt worden war: Eine gewogene Menge reinen, tantalfreien Niobpentoxyds wurde mit Bisulfat quantitativ aufgeschlossen, in schwefelsaurer Lösung mit reinstem Zink im Reduktor reduziert und in einer angeschlossenen Vorratsflasche mit Bürette unter Wasserstoff auf das gewünschte Volumen aufgefüllt und aufbewahrt. Sie war etwa 2 n-schwefelsauer, enthielt 50 *mg* Nb im Liter und war fast farblos.

Die Alizarinreaktion wird wie folgt ausgeführt:

Arbeitsvorschrift 1: Zu der 2 n-schwefelsauren Niob(3)-lösung setzt man je 1 *ccm* 2 n-Essigsäure, gesättigte Natriumacetatlösung und halbgesättigte alkoholische Alizarinlösung hinzu, kocht kurz auf und läßt ungefähr 1 Stunde stehen. Das Auftreten amorpher, roter Flocken zeigt die Anwesenheit von Niob an.

Lösungen von fünfwertigem Niob ergeben keine Reaktion.

Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen ziemlich empfindlich — noch 25 γ Nb sind so sicher nachzuweisen — sie ist aber nicht eindeutig genug. Zwar geben Tantal und Zirkonium[1]) unter diesen Bedingungen keine Reaktion, doch fällt Aluminium als roter Aluminium-Alizarinlack aus; aus Titan(3)-salz scheiden sich mit Alizarin grüne Flocken aus, die sich an der Luft langsam zu roten oxydieren. Es gelingt, diese Störungen durch Maskierung des Aluminiums und Titans mit Tartrat zu beseitigen, allerdings muß dabei eine erhebliche Verminderung der Empfindlichkeit in Kauf genommen werden. Man verfährt dann folgendermaßen:

Arbeitsvorschrift 2: Die Substanz (Mineral) wird mit Natriumbisulfat auf dem Luftbad geschmolzen und mehrmals mit wenig konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die Schmelze wird in 0,5 *ccm* eines Gemisches aus gleichen Teilen 20%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyds gelöst, nötigenfalls durch ein Mikroglasfilter filtriert und mit Zinkspänen im Überschuß bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung reduziert. Es werden 0,5 *ccm* einer mit dem gleichen Volumen Alkohol

[1]) Zirkoniumsalze bilden zwar Alizarinlacke, jedoch nicht in sulfathaltiger Lösung, in der das Zirkonium als Sulfatokomplex enthalten ist: J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926).

verdünnten gesättigten alkoholischen Alizarinlösung zugefügt, und dann wird das überschüssige Zink mit einem Glashaken entfernt. Schließlich werden 0,4 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, 1 Tropfen gesättigte Natriumtartrat- und 0,5 *ccm* gesättigte Natriumacetatlösung zugegeben. Die etwa durch den Alkohol ausgefällten Salze werden mit möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung wird aufgekocht. Nach 1stündigem Stehen des verschlossenen Reagensglases zeigen rote Flocken die Anwesenheit von Niob an.

Folgende Elemente, die etwa in Niobmineralien vorkommen oder zu Verwechslungen Anlaß geben könnten, stören nicht: Al, Fe, Mn, Sn, Ta, Ti und SiO_2; dagegen verhindert die Anwesenheit von Phosphat die Reaktion.

Die Erfassungsgrenze liegt für reines Niob bei 350 γ Nb; die Reaktion scheint aber bei Anwesenheit von Titan empfindlicher zu sein, vielleicht dadurch, daß das allein nicht ausfallende Titan bei Anwesenheit von Niob von diesem mitgerissen wird.

Unter Umständen krystallisiert etwas Alizarin aus, es ist aber unter dem Mikroskop deutlich von den amorphen Niob-Alizarinflocken zu unterscheiden.

Es ist wichtig, die angegebenen Aciditätsbedingungen genau einzuhalten. Ist die Lösung schwächer sauer, so ist die Reaktion auch in Abwesenheit von Niob nicht immer eindeutig negativ, ist sie stärker sauer, so leidet die Empfindlichkeit.

Beleganalysen.

1. 0,5 *mg* Nb_2O_5	+
2. 0,4 „ Nb_2O_5	+
3. 0,3 „ Nb_2O_5	—
4. 0,25 „ Nb_2O_5, 2,5 *mg* SiO_2	—
5. 1 *mg* Nb_2O_5 ohne Reduktion zu Nb(3)	—
6. 3 „ TiO_2	—
7. 0,6 *mg* TiO_2	—
8. 0,5 „ Ta_2O_5	—
9. 1 *mg* Al_2O_3	—
10. je 1 *mg* Al_2O_3, Fe_2O_3 und $MnCO_3$	—
11. 3 *mg* SnO_2	—
12. 0,5 *mg* Nb_2O_5 und 0,6 *mg* TiO_2	+
13. 0,25 *mg* Nb_2O_5 und 1,5 *mg* TiO_2	+
14. 0,5 *mg* Nb_2O_5 und 0,5 Ta_2O_5	+

Da auch bei diesem Nachweis die Empfindlichkeit geringer ist, als sie bei mikrochemischen Reaktionen üblich ist, geht man möglichst von Einwagen von etwa 3—5 *mg* Mineral aus.

C. Nachweis in Mineralien.

Eine Anzahl von Mineralproben wurde mit den angegebenen Methoden der Hydrolyse und der Bildung des Niob-Alizarinlacks (Arbeitsvorschrift 2) untersucht. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten H die nach der Hydrolysenmethode, A die mit der Alizarinreaktion erhaltenen Ergebnisse. Die mit 0 bezeichneten Analysen ließen sich nicht ausführen, da die zur Verfügung stehende Mineralmenge nicht ausreichte[1]).

1. Columbit von Ivigtut (Grönland) . .	H (3 *mg*) +,	A (3 *mg*) —?
	H (1 „) +,	A (3 „) +?
2. Columbit von Middletown (U.S.A.) .	H (3 „) +,	A (3 „) +
	H (1 „) —,	A (3 „) +
3. Tantalit von Tammela (Finnland) .	H 0,	A (2,6 „) +
4. Blomstrandin von Hitterø (Norwegen)	H (3 „) —,	A (3 „) +
		A (1 „) —
5. Fergusonit (unbekannter Fundort) .	H (3 „) +,	A (3 „) +
6. Koppit von Schelingen (Kaiserstuhl)	H (3 „) +,	A (3 „) +
7. Tantalit (unbekannter Fundort) . .	H 0,	A (3 „) —
8. Ilmenit von Nigeria (SW.-Afrika) . .	H (3 „) —,	A (3 „) —

Aus der Kombination beider Methoden lassen sich gewisse Schlüsse ziehen. So kann über Mineral 1 ausgesagt werden, daß es viel Tantal und wenig Niob enthält, da die Hydrolyse auch mit 1 *mg* Substanz deutlich positiv ausfällt, während 3 *mg* Substanz nur eine undeutliche Alizarinreaktion ergeben. Mineral 2 enthält nach G. von Hevesy und J. Böhm[2]) 83,8% Erdsäuren, davon 24% Ta_2O_5, Mineral 4 dagegen nur 1% Ta_2O_5, es scheint also vorwiegend Niob zu enthalten.

Die Mineralien enthielten zum Teil beträchtliche Mengen Titan, was an dem Auftreten der Peroxydreaktion beim Lösen des Aufschlusses zu erkennen ist, so außer Mineral 8 vor allem der Koppit (Nr. 6).

D. Untersuchung des Alizarinlacks des Niobs.

Der Niob-Alizarinlack stellt eine nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Adsorptionsverbindung dar. Das Verhältnis Nb:Alizarin ist bei Produkten aus verschiedenen Darstellungen nicht konstant, wie folgende Versuche beweisen:

Größere Mengen des roten Lacks wurden unter Luftabschluß dargestellt, in einen Porzellanfiltertiegel filtriert, in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgewaschen, mit Aceton vorgetrocknet und im Wägeglas im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde der Tiegel an der Luft im elektrischen Ofen bei 800° bis zur Gewichtskonstanz

[1]) Für die Überlassung der Mineralproben sind wir Herrn Prof. H. Schneiderhöhn und Herrn Prof. G. von Hevesy zu Dank verpflichtet.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **164**, 69 (1927).

geglüht, wobei die organischen Bestandteile zerstört wurden und reines, weißes Niobpentoxyd zurückblieb.

Darstellung I: 48,7 *mg* Alizarinlack ergaben 33,4 *mg* Nb_2O_5,
69,8 *mg* „ „ 49,6 *mg* Nb_2O_5.
Darstellung II: 38,8 *mg* „ „ 22,1 *mg* Nb_2O_5,
28,1 *mg* „ „ 17,2 *mg* Nb_2O_5.

Das Verhältnis Nb_2O_5:Lack betrug für

Darstellung I: 0,686 und 0,711, im Mittel 0,698,

Darstellung II: 0,570 und 0,612, im Mittel 0,591.

Die Dreiwertigkeit des Niobs im Lack ist auf direktem Weg (etwa jodometrisch) nicht zu ermitteln, da der zur Wägung getrocknete Lack in Säuren, auch in konz. heißer Salzsäure unlöslich ist. Der getrocknete Lack erleidet an trockner Luft eine Gewichtszunahme, die vielleicht auf eine Sauerstoffaufnahme beim Übergang von Nb(3) zu Nb(5) zurückzuführen ist. Jedenfalls stimmt die gefundene Gewichtszunahme mit der auf Grund dieser Annahme berechneten überein:

gef.: 46,8 *mg* Lack wurden gewichtskonstant nach 14tägigem Liegen an trockner Luft; die Gewichtszunahme betrug 3,4 *mg*.

ber.: 46,8 *mg* Lack aus Darstellung II entsprechen 27,65 *mg* Nb_2O_5, bezw. 19,4 *mg* Nb. 19,4 *mg* Nb verbrauchen beim Übergang von Nb(3) zu Nb(5) 3,3 *mg* Sauerstoff.

Das Ergebnis dieses Versuchs macht es wahrscheinlich, daß in dem Lack, der aus dreiwertigem Niob und Alizarin entsteht, das Niob noch in der dreiwertigen Stufe vorliegt.

Zusammenfassung.

1. Die hydrolytische Abscheidung der Tantalsäure aus schwefelsaurer Lösung beim Kochen läßt sich als Halbmikroverfahren zum Nachweis des Tantals verwenden.

2. Es wird eine spezifische Halbmikromethode zum Nachweis des Niobs angegeben, die auf der Bildung einer schwerlöslichen Adsorptionsverbindung aus dreiwertigem Niob und Alizarin beruht.

3. Beide Methoden wurden zum Nachweis von Niob und Tantal in Mineralien benutzt.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität, anorganische Abteilung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. W. Forst.

Über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen macht F. Emich[1]) sehr interessante Bemerkungen, die eine Fülle von Anregung bieten. Leider ist diese Arbeit an einer sehr schwer zugänglichen Stelle[2]) erschienen. Aus diesem Grund geben wir den wesentlichen Inhalt ausführlich wieder, zumal Emich auf Möglichkeiten hinweist, die in der Mikroanalyse bisher keine Rolle gespielt haben. Emich betont ausdrücklich, daß keines der angedeuteten Verfahren experimentell geprüft werden konnte, da er kein Institut mehr zur Verfügung hat. Um so beachtenswerter sind die Vorschläge des Altmeisters der Mikroanalyse.

I. Man kann sich die Aufgabe stellen, einen zu bestimmenden Stoff solchen stöchiometrischen Umwandlungen auszusetzen, die sein Gewicht nach und nach (bis zu entsprechender Meßbarkeit) erhöhen. Zwei einfache Beispiele mögen dies veranschaulichen.

a) Es sei Silbersulfat in unwägbarer Menge gegeben. Dann kann man es durch Verreiben mit Chlorbariumlösung in ein Gemisch von Chlorsilber und Bariumsulfat verwandeln, das nach dem Waschen und Abrauchen mit Schwefelsäure Silbersulfat und Bariumsulfat ergibt. Dieses Gemisch kann wieder mit Chlorbarium behandelt werden usw. So liefern (in abgerundeten Zahlen) 312 T. Ag_2SO_4 545 T. $Ag_2SO_4 + BaSO_4$, dann 778 T. $Ag_2SO_4 + 2\ BaSO_4$ usw. Die „Vergrößerungszahl" ist nach n-maliger Wiederholung

$$\frac{312 + 233\ n}{312},$$

also z. B. nach zehnmaliger Wiederholung des Verfahrens 8,39, d. h. man hat annähernd schon den Übergang zur nächsten Dezimalstelle erzielt.

b) Günstiger lägen die Verhältnisse, wenn etwa Magnesiumsulfat gegeben wäre, wobei folgendes Verfahren einzuschlagen wäre:

$$MgSO_4 \xrightarrow{Ba(OH)_2} Mg(OH)_2 + BaSO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} MgSO_4 + BaSO_4 \xrightarrow{Ba(OH)_2}$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} Mg(OH)_2 + 2\ BaSO_4 \xrightarrow{Ba(OH)_2} MgSO_4 + 2\ BaSO_4 \longrightarrow \ldots$$

Nach zehnmaliger Wiederholung ist die Vergrößerungszahl 20,4. Weitere Beispiele für diese Methodik, die an die Verstärkungsverfahren der Photographie erinnert, wären unschwer anzugeben.

II. a) Ein Beispiel anderer Art. Aus einer unwägbaren Menge von Calciumcarbonat könnte die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben und von einem Absorptionsmittel aufgenommen werden, das natürlich

[1]) Sir Prafulla Chandra Ray Seventieth Birth Day Commemoration Volume of Journ. Indian Chem. Soc. S. 189 (1933). Mikrochemie **13**, 283 (1933). Vergl. auch R. Fresenius, Angew. Chem. **46**, 618 (1933). — [2]) Bei Ausgabe des betr. Heftes der Mikrochemie war der vorliegende Bericht schon gedruckt. R. F.

noch keine nachweisbare Gewichtszunahme erführe. Wenn man aber das Calciumoxyd wieder in Carbonat verwandelt und die angegebenen Prozesse wiederholt, könnte man durch ein richtiges „Multiplikationsverfahren" die Kohlensäure schließlich doch zur Wägung bringen. Ähnlich könnte bei abwechselnder Reduktion und Oxydation eine unwägbare Wassermenge der Bestimmung zugeführt und damit z. B. eine Kupferspur ermittelt werden.

b) Reinstes Kohlendioxyd könnte im geschlossenen Raum durch Erhitzen mit Kohle in Kohlenoxyd verwandelt werden. Wird dieses wieder oxydiert und das Verfahren fortgesetzt, so ergeben sich bei n-maliger Reduktion und Oxydation aus einem Molekül Kohlensäure

$$2\,n \text{ Moleküle } CO_2,$$

d. h. die Vergrößerungszahl beträgt bei zehnmaliger Wiederholung $2^{10} = 1024$.

Die Methode müßte folgerichtig als „Potenzierungsverfahren" bezeichnet werden.

Die Apparatur denkt sich Emich so, daß der (Reduktions-) Kohlenstoff als elektrisch zu erhitzender Faden, das (oxydierende) Kupferoxyd als gleichfalls elektrisch zu erhitzender oxydierter Kupferdraht angewendet werden würde. Er hält es nicht für schwer, die abwechselnden Oxydationen und Reduktionen automatisch einzuleiten, sodaß die Apparatur ohne besondere Beaufsichtigung arbeiten könnte.

Auf solcher Basis könnten Kohlenstoffbestimmungen unter Anwendung von z. B. einigen tausendstel Milligramm Substanz (gewogen auf der elektromagnetischen Mikrowaage[1]) durchgeführt werden.

III. Methoden der Gasmessung. a) Besonders einfach gestaltet sich die Ermittlung von Metallmengen nach dem Verfahren, das grundsätzlich auf die Metallbestimmung nach Georg Neumann[2]) zurückgeht. Sie besteht darin, daß man das Metall nach seiner elektrolytischen Abscheidung in verdünnter Schwefelsäure auflöst und den freigewordenen Wasserstoff mißt. Wird hierbei etwa ein Mikroazotometer verwendet (Neumann benutzt sein „Hydrometer"), so ergibt sich beim Thallium eine Genauigkeit von rund 0,02 *mg*, beim Zink eine von etwa 0,003 *mg*. Das heißt, man kann im zweiten Fall beinahe die Genauigkeit der Kuhlmannwaage erreichen (ohne das Instrument anwenden zu müssen).

b) Eine weitgehende Verminderung der kleinsten ermittelbaren Menge wird erzielt, wenn man den Wasserstoff als Bläschen mikrometrisch nach A. Krogh[3]) mißt. Beispielsweise wiegt ein Wasserstoffbläschen von 0,1 *mm* Durchmesser $4 \times 10^{-5}\ \gamma$ entsprechend einer Zinkmenge von $1{,}4 \times 10^{-3}\ \gamma$. Inwieweit sich bei noch kleineren Bläschen eine Änderung der Absorption störend bemerkbar machen würde, müßten besondere Versuche (Berechnungen?) lehren. Krogh[4]) hat noch mit

[1]) E. Wiesenberger, Mikrochemie **10**, 10 (1931). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 356 (1888). Diese Ztschrft. **26**, 531 (1887). — [3]) Skand. Arch. Physiol. **20**, 279 (1908); vergl. auch diese Ztschrft. **57**, 121 (1918). — [4]) Vergl. H. Mache, Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Klasse IIa **138**, 529 (1929).

Bläschen von 0.1 *mm* Durchmesser gearbeitet und eine Genauigkeit von 1—2% erzielt.

c) Auch die Messung von kleinen Mengen Kohlensäure und Stickstoff scheint aussichtsvoll. F. Paneth hat Helium in Mengen von 10^{-5} *ccm* auf 1% genau gemessen; dem würden z. B. 5×10^{-5} *mg* Calciumcarbonat entsprechen, wenn die Kohlensäure ausgetrieben und gemessen werden würde. Die Messung kleiner Stickstoffmengen würde eine Art Dumas-Verfahren unter Anwendung von einigen γ Substanz ermöglichen. Die Verbrennung wäre z. B. im Vakuum oder in abgeschlossener Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Der Nutzen, den die biologischen Wissenschaften aus den angedeuteten Verfeinerungen der Mikro-Elementaranalyse ziehen könnten, würde voraussichtlich die aufzuwendende Mühe lohnen.

IV. Eine weitere Möglichkeit, sehr kleine Mengen von z. B. Wasserstoff oder einem anderen Reduktionsmittel zu bestimmen, bestünde darin, daß man es auf eine geeignete Edelmetallsalzlösung einwirken ließe. Das reduzierte Metall wäre zu einem Kügelchen zusammenzuschmelzen und mikroskopisch nach V. Goldschmidt[1]) und F. Haber[2]) auszumessen. Einem Goldkügelchen von 10 μ Durchmesser entspräche eine Wasserstoffmenge von $1{,}5 \times 10^{-4}$ γ, bezw. $1{,}5 \times 10^{-6}$ *ccm*.

V. Wie weit die praktische Durchführung der hier angedeuteten Verfahren auf Schwierigkeiten stoßen würde, ist nicht vorherzusagen; sie dürften sich überwinden lassen. Die wichtigste Frage wäre natürlich die nach den Fehlerquellen. Um sie zu ermitteln, müßten Blindversuche und Versuche mit größeren Mengen ausgeführt werden, bei denen die „Vergrößerungszahl" nachgeprüft werden würde. R. Fresenius.

Temperatur-Messung und -Regulierung. Über thermoelektrische Temperaturmessung bis 2000° berichtet W. Goedecke[3]). Für Temperaturen bis zu 1000° schlägt der Verfasser Thermoelemente auf Tellur- oder Tellurlegierungsbasis vor. Oberhalb 100—300° verwendet man Tellur mit 1% Antimon/Platin-Elemente. Für mittlere Temperaturen von 300—1000° werden gewöhnlich Unedelmetallelemente verwendet. Doch sind diese oft, sogar trotz künstlicher Alterung, starken Veränderungen unterworfen. Als guter Ersatz für das sonst allein für gute Temperaturmessungen geeignete Le Chatelier-Thermoelement schlägt der Verfasser Platin/Platin-Rhenium-Elemente vor. Sie haben eine wesentlich höhere Thermokraft als dieses und eignen sich auch für Messungen von 1000—1600°. Ein etwas billigeres Element für diesen Bereich (bis 1400°) ist das Eisen-Chrom-Aluminium/Palladiumelement. Die Legierung wird in Form eines Rohres verwendet, in das der mit dem Rohrboden verschweißte Palladiumdraht isoliert eingeführt ist. Das Element ist in dieser Ausführung relativ beständig. Die Genauigkeit liegt jedoch unter der der Platin/Platin-Rhenium-Elemente. Für noch höhere Temperaturen eignen sich Wolfram/Molybdän-Eisenelemente. Sie

[1]) Diese Ztschrft. **16**, 434 (1877). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 468 (1929). — [3]) Chem. Fabrik **5**, 361 (1932).

ergeben für 2000° 16 Volt Ausschlag. Verwendet man eine eisenhaltige Wolfram/Molybdänlegierung, so wird das Element sogar bis 3000° benutzbar. Zum besonderen Schutz wird es in Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum verwendet. Als Schutzmaterial bis zu 2000° ist Tonerde zu gebrauchen, darüber hinaus nur Berylliumoxyd.

Über die Alterung von Nickel-Chromnickel-Thermoelementen berichtet A. Grunert[1]). Der Verfasser prüfte vakuumgeschmolzene Drähte der Heraeus-Vakuumschmelze A. G. Hanau. Sie waren durch Marquardrohr isoliert und tauchten 300 *mm* in einen elektrisch geheizten Röhrenofen, dessen Temperatur mit einem Platin/Platin-Rhodium-Element gemessen wurde. Die Drähte stammten aus verschiedenen Chargen. Sie änderten bei Temperaturen von 1150° bis 1280° und Belastungszeiten bis zu 150 Stunden ihre Temperaturanzeige nicht. Thermoelemente der gleichen Art, die 6—8 Monate bei 1000—1100° in Industrieöfen in Betrieb waren, zeigten in jedem Fall die vom Hersteller angegebene Toleranz von $\pm 12^0$. Ein 5 Jahre lang bei 1000° benutztes Thermoelement zeigte nur 3° mehr als seinen Sollwert an, obwohl der Nickelschenkel von 3 *mm* Durchmesser auf 1,5 *mm* abgezundert war.

Wurden solche Thermoelemente längere Zeit auf 700—1200° erhitzt und in Wasser abgeschreckt, so war die größte Änderung 3°.

Nicht alle Legierungen sind so unempfindlich. Geringe Änderungen im Chromgehalt können nach 10stündigem Glühen bei 1200° schon ein Nachlassen der Thermokraft um 1,9 (entsprechend 48° Temperatur) bedingen. Die Reinheit des Ausgangsmaterials spielt ebenfalls eine große Rolle. Deshalb sind in der Vakuumschmelze hergestellte Drähte wesentlich besser, weil hier keine Oxydation und kein Abbrand stattfinden und deshalb auch zusätzliche Desoxydationsmittel überflüssig sind.

Wesentliche Verbesserungen zum Ablesen von Quecksilberthermometern teilt H. Löber[2]) mit. Ein in das Glas eingelegter roter Emaillestreifen wird so auf der Quecksilbercapillare abgebildet, daß das Quecksilber rot erscheint. Die Skala ist auf einer in das rückseitige Thermometerrohr eingeschmolzenen Emailleschicht angebracht, sodaß selbst stärkste Erschütterungen keine Verschiebung oder Beschädigung der Skala bewirken können. Das Thermometerrohr ist auf der Vorderseite verstärkt und linsenförmig ausgebildet, sodaß die Skala und der Quecksilberfaden vergrößert erscheinen.

Bei der selbsttätigen Temperaturregulierung mit Widerstandsthermometer, Spiegelgalvanometer und optischem Relais von H. Moser[3]) wird der Strom nicht kontinuierlich, sondern in Form von Stromstößen, die in Zeitabständen von 1,5 Sekunden aufeinanderfolgen, zugeführt. Die Dauer eines solchen Stoßes entspricht dem zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur nötigen Energie-

[1]) Chem. Fabrik **6**, 39 (1933). — [2]) Glas u. Apparat **13**, 131 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2080 (1932). — [3]) Ztschrft. f. techn. Physik **13**, 383 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2337 (1932).

bedarf. In einem Thermostaten wurde eine räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz von $0{,}001^0$ bei 100^0 erzielt.

Kann man einen größeren Raum auf einer konstanten Temperatur halten? Über diese Frage berichtet H. Abraham[1]). Es wurde untersucht, bis zu welchem Grad man einen wärmeisolierten Saal auf konstanter Temperatur halten kann. Wichtig ist künstliche Ventilation; ohne diese sind die oberen Luftschichten um $1{,}5^0$ wärmer als die unteren, und man bemerkt Abweichungen bis zu $^1/_{10}{}^0$ in 1 *cbm* der mittleren Luftschichten. Mit Ventilation sind die Temperaturen der verschiedenen Schichten bis auf Abweichungen von $0{,}05^0$ gleich, abgesehen von denen am Boden, wo größere Abweichungen vorkommen.

Als Thermoregulator dient eine geflügelte, mit Toluol gefüllte Metallröhre. Die Ausdehnung der Flüssigkeit wirkt auf eine Metallmembran, welche ihrerseits den elektrischen Kontakt betätigt. Diese Vorrichtung zeigt $0{,}002^0$ Temperaturänderung an. Wollte man diese Genauigkeit noch erhöhen, müßte man dieses Thermometer in eine geschlossene Hülse bringen, um die Änderungen des Luftdrucks auszuschalten.

Wegen der unvermeidbaren Verzögerung in der Wirkung des Regulators müssen die Erhitzungs- und Abkühlungszeiten konstant gehalten werden, trotz der täglichen und saisonmäßigen Änderung des Heizstromes. Letzterer muß deshalb ebenfalls reguliert werden. Ohne Ventilation dauert der vom Regler herrührende Temperaturausgleich $^3/_4$ Stunde, bei guter Ventilation sinkt dieser Wert auf 0,1 Minuten herab. Ohne Ventilation bewirken Änderungen des Heizstromes von 20% Temperaturänderungen von $0{,}1^0$, mit Ventilation liegen diese Schwankungen unterhalb $0{,}01^0$.

Die Temperaturänderungen wurden mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen. In 6 Wochen stieg der Widerstand desselben von 63,0265 auf 63,0291 Ohm, was einer Temperatursteigerung von ungefähr $0{,}01^0$ entspricht. Die mittlere Temperatur blieb dann 3 Monate lang auf $^1/_{1000}{}^0$ konstant. Den größten Teil der Zeit waren auch die augenblicklichen Schwankungen nicht größer als $0{,}001^0$. Manchmal traten jedoch Schwankungen von $0{,}01^0$ in wenigen Minuten auf. Dies rührte von Änderungen des Luftdrucks her, was durch gleichzeitige Beobachtung der Temperatur und des Luftdrucks nachgewiesen wurde.

W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. W. M. Hartmann. W. Dehio.

Literatur. R. Lieber, Qualitative chemische Analyse nach dem Schwefelnatriumgang. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1933. Preis geb. RM. 9.—.

---

[1]) Compt. rend. **193**, 1402 (1931).

Das Buch, das unter Mitarbeit von Georg Vortmann† verfaßt ist, stellt eine ganz wesentlich erweiterte Umarbeitung des früher[1]) besprochenen Vortmannschen Büchleins dar.

Wie dieses behandelt es Vorprüfung und Auflösung ziemlich ausführlich, ist aber dann, namentlich bei der Beschreibung der Untersuchung auf nassem Weg, viel stärker ausgestaltet. Die einzelnen Operationen sind genauer beschrieben, überall sind die theoretischen Grundlagen eingeflochten und mit reichlichen Literaturangaben versehen, sodaß das Verständnis für die Einzelheiten des Ganges dadurch wesentlich gefördert wird. Die eigentliche Beschreibung des Analysenganges ist bei der Kationenuntersuchung durch einen starken Strich an der Seite herausgehoben, offenbar in dem Bestreben, die Übersichtlichkeit durch die eingeflochtenen Bemerkungen nicht zu gefährden. Trotzdem ist es nicht ganz leicht, den Zusammenhang aufrecht zu erhalten, da eine so klare Übersicht, wie sie das alte Vortmannsche Büchlein zeigt, fehlt und es auch leider unterlassen wurde, durch Bezeichnung der Niederschläge und Filtrate durch Ziffern oder Buchstaben, sowie durch Hinweise auf die Seiten, auf denen man den Anschluß findet, die Übersicht zu erleichtern. Nichtsdestoweniger wird man ja bei der praktischen Benutzung nach einiger Übung diesen kleinen Mangel überwinden können. Er ließe sich in einer folgenden Auflage leicht beseitigen.

Gegenüber dem Vortmannschen Büchlein ist auch dadurch eine wesentliche Erweiterung geboten worden, daß einerseits auch die selteneren Elemente aufgenommen worden sind und andererseits bei Kationen und Anionen die Einzelreaktionen beschrieben sind, und zwar unter Berücksichtigung auch der neuesten Vorschläge zur Benutzung organischer Reagenzien. Ebenso sind die Feiglschen Tüpfelreaktionen aufgenommen. Bei der Untersuchung auf Anionen sind gegenüber dem alten Vortmann die dort angegebenen Einzelprüfungen ganz weggefallen; es ist nur der „systematische Gang" angeführt, obgleich derselbe noch keine restlose Lösung der schon so oft versuchten Aufgabe darstellt.

Das Buch bietet eine große Fülle wertvoller Angaben und ist durchaus geeignet, den immer mehr Anhänger findenden Analysengang ohne Schwefelwasserstoff weiter einzubürgern.

W. Fresenius.

Schwefelbestimmung in Pyriten. Die Methode von K. K. Järvinen[2]) ist von I. S. Wladimirow[3]) vereinfacht und zur Schnellmethode ausgearbeitet worden.

0,5 *g* Pyrit und 1 *g* Kaliumchlorat werden mit 1—2 *ccm* Wasser übergossen und dann mit 10 *ccm* Salpetersäure zuerst vorsichtig unter Kühlung und zuletzt unter Erhitzen zersetzt. Nach dem Abkühlen werden

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 406 (1923). — [2]) Diese Ztschrft. **72**, 81 (1927). — [3]) Journ. chem. Ind. (russ.) **7**, 161 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 588 (1930).

5 *ccm* konz. Salzsäure zugegeben; dann kocht man, dampft zur Trockne und glüht kurze Zeit; darauf kocht man nochmals mit Salzsäure, dampft ein und glüht. Der Rückstand wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und auf ein Volumen von 100 *ccm* gebracht. Hierauf setzt man Glasperlen zu, kocht die Lösung nach Zusatz von Hydroxylaminchlorid oder Hydrazin bis zur vollständigen Reduktion des dreiwertigen Eisens und versetzt tropfenweise mit 60 *ccm* Benzidinlösung. Das Benzidinsulfat wird abfiltriert, mit eisgekühltem Wasser ausgewaschen, mit 150 *ccm* heißem Wasser übergossen und siedend heiß unter Benutzung von Phenolphthalein mit 0,3 n-Natronlauge titriert. Die Titerstellung der Lauge erfolgt empirisch gegen zwei Pyrite mit 40, bezw. 50% Schwefel, deren Gehalt gravimetrisch ermittelt worden ist.

E. J. Stuber und R. M. Kulwarskaja[1]) empfehlen die nachfolgende Modifikation der Benzidinmethode.

0,5 *g* Pyrit werden durch Zugabe von 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) in Lösung gebracht. Von der auf 100 *ccm* verdünnten Lösung werden 20 *ccm* mit 25 *ccm* Benzidinlösung nach F. Raschig [40 *g* Benzidin und 40 *ccm* Salzsäure (D 1,19)/500] gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Ein Zusatz von Hydroxylamin ist überflüssig.

I. A. Lewin und G. W. Rabowski[2]) (unter Mitarbeit von A. S. Mirkina) führen die Schwefelbestimmung im Pyrit auf folgende Weise aus. 0,7—0,8 *g* Pyrit werden in Salpetersäure gelöst; die Lösung wird mit Salzsäure eingedampft, bis die Stickoxyde verschwunden sind. Der Abdampfrückstand wird mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und das Eisen mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat vom Eisenniederschlag wird auf ein Volumen von 200 *ccm* gebracht, 25 *ccm* davon werden zwecks Bestimmung des Ammonchlorids und -sulfats mit 7 *ccm* 40%igem Formaldehyd versetzt, der in Gegenwart von Methylrot und Phenolphthalein auf Grüngelb neutralisiert wurde. Die gebildete Säure wird darauf mit 0,25 n-Lauge titriert. In weiteren 25 *ccm* des Filtrats wird das Ammonchlorid mit 0,1 n-Silbernitratlösung titriert. Ist a die Anzahl *ccm* 0,25 n-Natronlauge, b die *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung und E die Einwage, so beträgt der Schwefelgehalt des Pyrits:

$$\% \text{ S} = (\text{a} - {}^2/_5 \text{ b}) \ 0{,}04 \ . \ 500 \ . \frac{100}{\text{E}} \ . \ 25.$$

St. Ostrowski[3]) schließt die Pyrite durch Erhitzen im Chlorstrom auf. Höchstens 0,5 *g* Substanz werden durch einen Gasbrenner in einem Schiffchen erhitzt; über dieses leitet man Chlor, das aus Salzsäure und Permanganat entwickelt wird. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden in Natronlauge aufgefangen, in welche der vertikale Schenkel des knieförmig gebogenen Rohres mündet, in dem sich das Schiffchen befindet.

---

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **7**, 163 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 588 (1930). — [2]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 159 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 879 (1931). — [3]) Roczniki Chemji **12**, 67 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 256 (1932).

Die nicht ganz 2 Stunden erfordernde Zersetzung des Pyrits (oder Chalkopyrits) ist beendet, sobald alles Eisen aus dem Schiffchen als $FeCl_3$ absublimiert ist.

H. A. J. Pieters und M. J. Mannens[1]) schlagen zur Bestimmung des Schwefels im Pyrit zwei verschiedene Verfahren vor:

1. 1,75—2 *g* der feingepulverten Probe werden mit 30 *ccm* Salpetersäure (D 1,48) und 8 *ccm* konz. Salzsäure auf ein kleines Volumen eingedampft und nach Zusatz von 6 *g* Natriumchlorid und 100 *ccm* konz. Salzsäure weiter erhitzt. Das Eindampfen mit Salzsäure wird zweimal wiederholt, dann verdünnt man mit Wasser. Die Hauptmenge SO_4'' fällt man nun mit einer Lösung von 7,2 *g* Bariumchlorid, füllt die Flüssigkeit in einem Meßkolben zur Marke auf und bestimmt in einem aliquoten Teil davon den Rest des SO_4''. Die Entfernung des Eisens ist nicht notwendig.

2. 0,5 *g* Pyrit werden mit 5,5 *g* Kaliumnatriumcarbonat im Nickel- oder V 2 A-Tiegel ½ Stunde auf 500° C erhitzt; die Schmelze weicht man mit Wasser auf, bringt die Lösung im Meßkolben auf 250 *ccm*, schüttelt um und läßt absitzen. Die überstehende Lösung wird abgegossen und filtriert; 200 *ccm* des Filtrats werden mit 10 *ccm* konz. Salzsäure zur Trockne verdampft. Dies wird zweimal wiederholt; dann nimmt man den Abdampfungsrückstand mit verd. Salzsäure auf, filtriert und bestimmt im Filtrat SO_4'' wie üblich. W. M. Hartmann.

Über die gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Gesichtspunkt des Löslichkeitsproduktes des Hexahydrats des Ammoniummagnesiumphosphats haben N. A. Tananaeff und P. S. Sawtschenko[2]) eine größere Arbeit veröffentlicht, um für die in der Praxis so häufig vorkommenden Phosphat- und Magnesiumbestimmungen eine sichere Methode auszuarbeiten, welche trotz der über diese Frage recht reichhaltigen Literatur nach Ansicht der Verfasser noch fehlt.

Die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes war insofern schwierig, als sich, je nach den Mengenverhältnissen der drei Komponenten sowie der Arbeitsbedingungen, auch Salze verschiedener Zusammensetzung und von verschiedenem Krystallwassergehalt bilden können, und auch, weil das Salz selbst stark hydrolysiert wird. Es galt daher, nicht nur ein Salz stets gleicher Zusammensetzung herzustellen, sondern auch eine Methode zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes aufzufinden.

Das Präparat, welches man stets auf seine Zusammensetzung prüfte, wurde zuerst nach der von G. Jörgensen[3]) gegebenen Vorschrift hergestellt, wobei die Temperatur von 45° bei der Fällung desselben eingehalten wurde, um das Hexahydrat zu erhalten. Das Präparat zeigte aber etwas niedrigere Werte als die theoretisch berechneten. Zur Herstellung eines zweiten Präparats wurden zu einer Lösung von 10 *g* $(NH_4)_2HPO_4$ 100 *ccm* einer Lösung, bestehend aus 24,6 *g* $MgSO_4 . 7\,H_2O$ und 5,3 *g*

[1]) Chem. Weekbl. **29**, 261 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 744 (1932). — [2]) Ukrain. Chem. Journ. (russ.) wissenschaftl. Teil **7**, 203 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **45**, 273 (1906).

NH_4Cl zugesetzt. Die Phosphatlösung wurde zuerst mit einigen *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, dann wurde obige Lösung zugesetzt und darauf tropfenweise mit 2.5%igem Ammoniak unter ständigem Umrühren neutralisiert, wobei die Flüssigkeit konstant auf 45° gehalten wurde. Nach eingetretener Fällung wurden noch einige *ccm* Ammoniak zugegeben. Da die Verfasser der Ansicht sind, daß ein Niederschlag von gleichmäßiger Zusammensetzung nur unter Einhaltung gewisser technischer Bedingungen erhalten wird, so wurde die Fällung nur bei der obengenannten Temperatur von 45° vorgenommen und die Zugabe des Ammoniaks beim Erscheinen der ersten Krystalle sofort ausgesetzt und weiter die Fällung nur durch starkes Umrühren unterstützt. Weitere Präparate wurden in der Weise hergestellt, wie weiter unten bei der Ausführung der Bestimmung angegeben ist. Die Analyse der Präparate ergab nach den mitgeteilten Tabellen recht gute und gleichmäßige Werte. Es wurde sodann die Löslichkeit des Präparats in Wasser sowie auch in Lösungen von Chlorammonium und Ammoniak und endlich auch in Mischungen der beiden letzteren festgestellt. Es ergab sich für Wasser eine Löslichkeit von 0,0987 *g* oder $7{,}18 . 10^{-4}$ *g* Mol. im Liter, woraus das Löslichkeitsprodukt berechnet wurde, welches mit $7{,}88 . 10^{-4}$ angegeben wird.

Aus den verschiedenen Versuchen wurde festgestellt, daß die Löslichkeit in sehr verdünnten Lösungen von Chlorammonium abnimmt, während sie bei zunehmender Konzentration des Chlorammoniums ganz bedeutend ansteigt, sodaß bei Ausführung der Fällung ein zu großer Gehalt an Chlorammonium nicht nur unnütz, sondern auch direkt schädlich ist. Ammoniak dagegen setzt die Löslichkeit des Salzes in allen Fällen herab.

Was nun die Ausführung der Bestimmung anbetrifft, so geschieht dieselbe gewöhnlich in der Hauptsache nach der von B. Schmitz[1]) angegebenen Arbeitsweise, bei welcher aber ein zu großer Zusatz von Ammoniak erfolgt. Auch H. Neubauer[2]) hat schon nachgewiesen, daß bei einem Überschuß von Magnesium und Ammoniak sich leicht Di- und Trimagnesiumphosphat bilden, weshalb die Fällung in neutraler Lösung ausgeführt werden soll, um einen Niederschlag richtiger Zusammensetzung zu erhalten.

Die Bestimmung von Phosphat-Ion und Magnesium wäre nach den bei Ausführung der Versuche gemachten Erfahrungen in folgender Weise auszuführen, um stets reine Niederschläge gleicher Zusammensetzung zu erhalten, wobei die Dauer der Bestimmung auf einen Zeitraum von 3—4 Stunden beschränkt wird. Man wägt dazu vom Phosphat so viel ab, als $^1/_{200}$ Mol. entspricht, und löst die Einwage in etwa 50 *ccm* Wasser. Der Lösung setzt man 0,5 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und danach 50 *ccm* Lösung, die $^1/_{200}$ Mol. $\times$ 1,5 Magnesiumsulfat $+ 7\ H_2O$ oder Magnesiumchlorid $+ 6\ H_2O$ und $^1/_{200}$ Mol. $\times$ 1,5 Ammonchlorid enthält. Dann erwärmt man die Mischung auf 40—45° und tröpfelt eine Lösung von 1 *ccm* Ammoniak in 50 *ccm* Wasser von 45° unter ständigem Umrühren

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **2**, 45 (1892); **4**, 251 (1893); vergl. diese Ztschrft. **33**, 362 (1894).

in dieselbe, bis ein anfänglich wieder in Lösung gehender Niederschlag auftritt, worauf man den Ammoniakzusatz verlangsamt und energischer umrührt, bis nach Zugabe eines neuen Tropfens keine Fällung mehr eintritt. Ist die Fällung augenscheinlich beendet, so wird der letzte Rest des verdünnten Ammoniaks schneller zugegeben und zum Schluß noch 1 *ccm* konzentriertes Ammoniak. Hierauf überläßt man die Mischung etwa 1½ Stunden der Ruhe und rührt sie nur zeitweilig, besonders im Anfang der Abkühlung um. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 *ccm* Ammoniak auf 100 *ccm* Wasser) ausgewaschen und danach getrocknet. Den getrockneten Niederschlag trennt man vom Filter, glüht ihn und verbrennt das Filter, dessen Asche man dem geglühten Niederschlag zusetzt, da sich sonst schwer verbrennbare Kohleteilchen bilden. Das Glühen des Niederschlags soll man zuerst mit kleiner Flamme ausführen und diese erst allmählich verstärken. Der zum Schluß erhaltene geglühte Niederschlag muß völlig weiß sein.

Zur Bestimmung von Magnesium wurden Mischungen, die ungefähr der Zusammensetzung des Glases ohne Kieselsäure entsprachen, benutzt. Die Mischung wurde in 15 *ccm* konz. Salzsäure in einem Meßkolben von 500 *ccm* gelöst, die Lösung zur Marke aufgefüllt. In 25 *ccm*, entsprechend etwa 1 *g* Einwage, wurden zuerst Aluminium und Eisen abgeschieden; darauf wurde auch das Calcium entfernt. Im Filtrat wurde das Magnesium mit einem Überschuß an Phosphat analog der oben beschriebenen Methode gefällt, wobei recht gute Resultate erhalten wurden.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß die bis jetzt angewendeten Mengen von Ammoniumchlorid und Ammoniak zur Fällung des Magnesiumphosphats nicht nur unnütz, sondern sogar schädlich sind.

W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee und Kakao. Mit der Chlorogensäure in mit Wasserdampf behandeltem Kaffee hat sich W. Hoepfner[1]) befaßt. Bei 1—2 Stunden langem Behandeln roher Kaffeebohnen im Autoklaven mit Wasserdampf von 1½—2 Atmosphären Überdruck verschwindet nach seinen Versuchen ein Teil der ursprünglich vorhandenen Chlorogensäure. Der Verfasser nimmt an, daß Chlorogensäure in gleicher Weise wie durch Säuren und Laugen auch durch gespannten Wasserdampf in Kaffeesäure und Chinasäure gespalten wird, von denen die Kaffeesäure, die sehr oxydabel ist, leicht bis zum Dioxystyrol abgebaut werden kann, sodaß Kaffeesäure im behandelten

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 173 (1932).

Kaffee sich nicht mehr nachweisen lässt. Zur Bestimmung der Chlorogensäure wurde die Fällung mittels Bleiacetats, bezw. Bleiessigs herangezogen, die zwar keine exakten Werte liefert, da der Niederschlag außer Chlorogensäure noch in Zucker überführbare Stoffe, etwas Karamel, Wachs. Humusstoffe und Kaffein enthält, deren Werte nach Ansicht des Verfassers jedoch immerhin zu Vergleichen herangezogen werden dürfen. Auch mit einer anderen Methode hat Hoepfner die Abnahme der Chlorogensäure in mit Wasserdampf behandeltem Kaffee verfolgt. Verdünnte Lösungen der Chlorogensäure nehmen nach Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat an der Luft langsam eine grüne Färbung an. Die schwächere Grünfärbung bei behandeltem Kaffee deutet gleichfalls eine Abnahme der Chlorogensäure an. Es gelang dem Verfasser sogar, einen Kaffee herzustellen, der keinerlei Grünfärbung mit Ammoniumcarbonat gab, also offenbar keine Chlorogensäure mehr enthielt. Auch durch präparatives Darstellen von chlorogensaurem Kalikaffein konnte gezeigt werden, daß durch die Wasserdampfbehandlung Chlorogensäure verschwindet. In der Diskussion, die sich an diese auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker in Bremen vorgetragenen Ausführungen anschloß, bezweifelte L. Laband die Gültigkeit der Beweisführung, da präparative Methoden nicht ohne weiteres als analytische Verfahren angesprochen werden dürften.

Zur raschen Bestimmung von Kaffein in Kaffeeaufgüssen hat H. Jesser[1]) eine Methode ausgearbeitet: 10 *ccm* des Kaffeeaufgusses werden in einem Scheidetrichter nach Zusatz von 1 *ccm* Natronlauge und 10 *ccm* Chloroform kräftig geschüttelt. Die Chloroformlösung wird dann in einem Glasschälchen eingedampft. Bei kaffeinfreiem Kaffee hinterbleibt nur ein Hauch, bei gewöhnlichem Kaffee bleiben zahlreiche Kaffeinkrystalle zurück. Als quantitative Methode empfiehlt Jesser folgendes Verfahren: 200 *ccm* Kaffeeaufguß werden in einer Porzellanschale auf 40 *ccm* eingeengt und mittels 20 *ccm* 0,5 n-Natronlauge quantitativ in einen Scheidetrichter gespült. Man schüttelt dann 4mal, und zwar mit 50, 40, 30, 20 *ccm* Chloroform aus und destilliert es aus den Auszügen in einem Rundkolben ab. Nach ½stündigem Trocknen des Rückstandes im Trockenschrank bei 103° kocht man mit 75 *ccm* Wasser auf und versetzt nach dem Erkalten mit 5 *ccm* 2%iger Kaliumpermanganatlösung. Nach ¼ Stunde setzt man 7 *ccm* 20%ige Kupfersulfatlösung, 7 *ccm* 10%ige Natriumthiosulfatlösung und 5 *ccm* n-Natronlauge zu. Hierauf filtriert man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, wäscht nach und füllt auf. In 100 *ccm* der Lösung wird das Kaffein durch quantitatives Ausschütteln mit Chloroform, in weiteren 100 *ccm* durch Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs ermittelt.

Mit der Verfälschung des indischen Kaffees haben sich E. H. Bunce und G. C. Moitra[2]) befaßt. Die Verfasser haben im Lauf ihrer Untersuchungen festgestellt, daß indischer Kaffee durchschnittlich

[1]) Chem. Ztg. **56**, 842 (1932). — [2]) Analyst **57**, 708 (1932).

28,0% wasserlöslichen Extrakt aufwies, während anderer Kaffee nur etwa 24% besitzt. Die Annahme, daß der Röstgrad hier von Einfluß ist, wurde nicht bestätigt. Was die Verfälschung des indischen Kaffees angeht, so kommen als Verfälschungsmittel in erster Linie Zichorie und Kichererbse (cicer arietinum L.) in Frage. Die Kichererbse wird durch mikroskopische Prüfung nachgewiesen. Charakteristisch sind die ungleich langen Palisadenzellen, die mehr oder weniger untereinander verbunden sind. Parenchym und Stärkekörner ähneln den entsprechenden Teilen der gewöhnlichen Erbse. Der Wert für den wasserlöslichen Extrakt kann nicht für die quantitative Bestimmung der Kichererbse in echtem Kaffee verwendet werden, da die Extraktwerte beider Produkte zu nah zusammen liegen. Dagegen kann der Stärkegehalt zu der Bestimmung des Gehaltes an Kichererbsen herangezogen werden, da diese 50% Stärke enthalten.

E. A. Mauersberger[1]) hat das Verhalten der Kakaobutter unter der Quarzlampe geprüft. Er kommt zu dem Ergebnis, daß bei Kakaobutteruntersuchungen mit Hilfe der Quarzlampe völlig unsichere Ergebnisse erzielt werden. Zwar deutet eine grelle Luminescenz auf Beimischung raffinierter Kakaobutter, es spricht aber eine ruhige Farbe nicht allein für reine Preßbutter, es besteht dann durchaus noch die Möglichkeit, daß eine nicht leuchtende, raffinierte Kakaobutter beigemengt ist. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch. Für die Bestimmung von größeren Nitritmengen, wie sie im Nitritpökelsalz vorliegen, empfiehlt J. Prescher[2]) nicht die colorimetrische Phenylendiamin-Methode, sondern die Titration mit Permanganat. Von dem bei 100° getrockneten Natriumnitrit wird genau 1 *g* abgewogen und in einem Meßkölbchen gelöst. Nun wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm* dieser Lösung läßt man aus einer Bürette unter Umschwenken in eine Mischung von 30 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung, 300 *ccm* Wasser und 25 *ccm* verdünnte Schwefelsäure tropfen. Nach 20 Minuten langem Stehen setzt man 1 *g* Jodkalium zu und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurück (1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung = 0,003451 *g* Natriumnitrit). Zucker ist ohne nennenswerten Einfluß auf die Bestimmung, wenn man dafür sorgt, daß die Flüssigkeitstemperatur 15° nicht übersteigt. Die von G. Stamm[3]) mitgeteilte Methode, die auf der reinen Permanganattitration beruht, liefert nach dem Verfasser in Gegenwart von Zucker unwesentlich höhere Werte. Eine gewisse Bedeutung besitzt die Feststellung des Kochsalzgehaltes von Pökelfleisch. Leber darf z. B. nur eingeführt werden, wenn das Bestreuen mit Salz nur den Zweck verfolgt, sie für die Zeit der Versendung zu erhalten, das ist dann der Fall, wenn der Kochsalzgehalt unter 6% liegt. Die Bestimmung des Kochsalzgehaltes wird zweckmäßig nicht durch Veraschen, sondern mit Hilfe direkter Extraktion ausgeführt: 2 *g* Substanz werden in einer Porzellanschale mit 2 *g* chlorfreiem Seesand und 2—3 *ccm* Wasser zu einem feinen Brei verrieben. Man

[1]) Chem. Ztg. **56**, 861 (1932). — [2]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau Nr. 19, 148 (1932). — [3]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau Nr. 12, 90 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 52 (1933).

spült diesen in ein 100/110 *ccm*-Kölbchen und füllt auf die 100-Marke auf. Dann stellt man das Kölbchen 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad, wobei das Eiweiß gerinnt, kühlt schnell ab, mischt gut durch und filtriert. 25 *ccm* des Filtrats werden, wenn nötig, nach Neutralisation gegen Lackmus, in Gegenwart von Chromat mit 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung titriert.

Ein kurzes Verfahren zur Bestimmung des Kochsalzgehaltes von Fleischwaren empfiehlt G. Mészáros[1]). Es stellt eine Vereinfachung der in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz gegebenen Methode dar. Das Kochen, bezw. Macerieren und das langwierige Filtrieren des Extraktes wird dabei umgangen. Das Verfahren eignet sich überall da, wo Fehler von $\pm$ 1—2% keine Rolle spielen. Nachstehend die Arbeitsweise: 40—50 *g* des Fleisches werden fein gehackt und gut durchgemischt. 2—3 *g* davon werden 8—10 Minuten lang mit 200 *ccm* Wasser geschüttelt. Alsdann entnimmt man mittels Pipette 20 *ccm* des Extraktes, wobei darauf zu achten ist, daß kein Fett in die Pipette gelangt. Darauf titriert man nach Mohr mit 0,1 n-Silbernitratlösung.

Zur Beurteilung des Frischezustandes von Fleisch hat F. Budagjan[2]) den Nachweis von Schwefelwasserstoff herangezogen. Er schlägt ein neues Verfahren zum Schwefelwasserstoffnachweis in Fleischwaren vor, das gegenüber den früher mitgeteilten Methoden bezüglich der Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit Vorzüge besitzt. Es wird in folgender Weise ausgeführt: 10—15 *g* der fein zerkleinerten Substanz werden in locker verteiltem Zustand in den erweiterten Teil eines Allihnschen Röhrchens gebracht. Gleichzeitig hängt man in das Rohr einen Bleiacetatpapierstreifen, dessen Ende man mit einem kleinen Tropfen alkalischer Bleiacetatlösung befeuchtet hat. Der Streifen wird mit Hilfe eines Korks festgeklemmt, derart, daß das Ende des Streifens frei im Raum hängt. Der verwendete Kork muß eine Kerbe aufweisen, damit die durchzuleitende Kohlensäure ungehindert passieren kann. Man leitet nunmehr am verengerten Teil der Röhre Kohlensäure ein, die man vorher durch 5—7%ige Kupfersulfatlösung gereinigt hat. Das Rohr wird so aufgestellt, daß das weitere Ende der Röhre oben ist. Das Einleiten von Kohlensäure wird ½ Stunde durchgeführt. Die Reaktion wird als positiv angesprochen, wenn das mit Bleiacetat getränkte Filtrierpapier eine hellbraune bis völlig schwarze Farbe aufweist. Für Untersuchungen, die außerhalb des Laboratoriums durchgeführt werden, empfiehlt sich folgende Ausführungsweise: In einen 250—300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben gibt man etwa 20 *g* reines Natrium- oder Kaliumcarbonat. Man verschließt mit einem doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Bohrung ein Trichter ragt, an den man mit einem Gummischlauchstück ein bis zum Boden reichendes Glasrohr befestigt hat. In die zweite Bohrung wird das in obiger Weise mit Material beschickte Röhrchen eingeschoben, derart, daß das dünnere

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 491 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 226 (1932).

Ende sich unten befindet. Man läßt nun durch den Trichter 100 *ccm* 6—7%ige Salzsäure in den Kolben fließen, und zwar in 4—5 Portionen während 15—20 Minuten. Bei Verwendung von chemisch reinen Carbonaten erübrigt sich eine Reinigung der sich entwickelnden Kohlensäure. Nach den Untersuchungen des Verfassers ist eine positive Schwefelwasserstoffreaktion ein Anzeichen für mangelnden Frischezustand von Fleisch- und Fischwaren. Störungen sind nur bedingt durch knoblauchhaltige Produkte und durch Fleisch- oder Fischwaren, die einer Erhitzung unterworfen worden sind. Weiter ist zu beachten, daß eine negative Reaktion noch keinen zwingenden Beweis für die Frische des Materials darstellt, da auch ohne gleichzeitige Bildung von Schwefelwasserstoff Zersetzungen auftreten können.

Mit dem Wasser-Protein-Verhältnis von fettfreiem Fleisch und seiner Bedeutung für die Wurstanalyse haben sich F. W. Jackson und O. Jones[1]) befaßt. Veranlaßt wurden die Untersuchungen durch eine englische Verordnung aus dem Jahre 1918, die für erste Wurstqualität einen Mindestgehalt an Fleisch von 67% und für zweite Qualität einen solchen von 50% festgelegt hat. Zum Nachweis des Fleischgehaltes wurde das Wasser-Protein-Verhältnis herangezogen. Andere Forscher fanden für mageres Schweinefleisch durchschnittlich ein Verhältnis von 3,4:1, für Rindfleischmischungen ein solches von 3,6:1. Die Verfasser konnten diese Werte bestätigen, allerdings waren innerhalb der einzelnen Gruppen erhebliche Schwankungen festzustellen. Sie glauben deshalb, daß man mit einem Durchschnittswert für das Wasser-Protein-Verhältnis aller Fleischsorten nicht auskommt. Sie empfehlen folgende drei Werte:

Wasser-Protein-Verhältnis für frisches Schweinefleisch . . = 3,4:1
„ „ „ „ „ Rindfleisch . . . . = 3,6:1
„ „ „ „ Mischungen . . . . . = 3,5:1

Beleganalysen zeigen, daß mit Hilfe dieser Zahlen der tatsächlich angewendete Magerfleischgehalt mit genügender Genauigkeit ermittelt werden konnte. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Forst.

Über die Bestimmung von Hemicellulosen in Preßlaugen der Kunstseidefabriken durch Oxydation mit Kaliumbichromat berichtet A. Jäger[2]). Der Verfasser setzt sich mit den Bedenken auseinander, die gegen eine zu hohe Erhitzung des Oxydationsgemisches, bei der Selbstreduktion des Bichromats befürchtet wird, geäußert worden sind. Er erhält ebenfalls bei höherer Erhitzung höhere Werte. Versuche mit Chromsäure allein zeigen aber, daß erst bei über 140° eine Selbstreduktion der Chromsäure eintritt. Für Glucose weist er dasselbe nach. Er schließt daraus, daß das Erhitzen auf dem Wasserbad nur dann genügt, wenn man eine

[1]) Analyst **57**, 562 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 570 (1932).

Oxydationsdauer von mindestens 30 Minuten bis zu mehreren Stunden einhält, je nach der zugegebenen Flüssigkeitsmenge.

Seine Methode ist folgende: Man versetzt 10 *ccm* 8%ige Kaliumbichromatlösung mit 15 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure (bei Glucose 10 *ccm*), kühlt etwas ab und gibt dann 5 *ccm* Preßlauge zu. Dieses Gemisch wird 5 Minuten lang möglichst konstant auf 125—135° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 150—200 *ccm* Wasser verdünnt und das überschüssige Kaliumbichromat mit einer 0,1 n-Lösung von Mohrschem Salz nach der Tüpfelmethode zurücktitriert (Indikator: 2%ige Kaliumferricyanidlösung). Ist eine (sonst zu vermeidende!) stärkere Verdünnung unumgänglich, so muß man entsprechend länger erhitzen. Bei Verwendung von 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung muß man 10, bei 50 *ccm* 15 Minuten erhitzen. Der Gehalt an Hemicellulose ist dann:

$$g/l = \frac{0{,}8 - (n \,.\, 0{,}00491) \,.\, 0{,}1375 \,.\, 1000}{g}$$

n = verbrauchte *ccm* der Lösung von Mohrschem Salz.
g = *ccm* Prüfflüssigkeit. W. Forst.

Asphalt. Über Meyers Entemulgierungsprüfung für bituminöse Emulsionen berichtet P. R. Smith[1]). Diese besteht darin, 100 *g* emulgierten Asphalt in einem 600 *ccm*-Becherglas innerhalb von 2 Minuten mit 35 *ccm* 0,02 n-Calciumchloridlösung zu versetzen, wobei mit einem Glasrührer heftig gerührt wird. Der Inhalt wird dann durch ein Sieb Nr. 14 gegossen und die ungebrochene Emulsion im Becherglas, auf dem Rührer und dem Sieb mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Wasser keine wesentliche Färbung mehr zeigt. Becherglas, Rührer und Sieb werden bei 163° C 2 Stunden getrocknet und dann gewogen. Der so festgestellte Asphaltrückstand gilt als Maß für die Beschaffenheit der Emulsionen.

Man unterscheidet dabei zwei Arten von Emulsionen, den schnellbrechenden Typ, welcher einen hohen Wert ergibt, und den langsam brechenden, welcher keinen oder nur wenig Asphaltrückstand liefert.

Diese Prüfung ist durch Veränderung der Konzentration der zuzugebenden Calciumchloridlösung erweitert worden. Es werden heute, um allen praktischen Verhältnissen gerecht zu werden, folgende Konzentrationen verwendet:

35 *ccm*	0,02 n-Calciumchloridlösung	
50 „	0,01 n-	„
50 „	0,02 n-	„
50 „	0,10 n-	„
70 „	0,01 n-	„

Die heute hergestellten Emulsionen zeigen einen Entemulgierungsgrad von 0—100%.

Wenn die Methode reproduzierbare Ergebnisse zeitigen soll, müssen einige Fehlermöglichkeiten beachtet werden. Die Stärke der Calciumchloridlösung muß genau kontrolliert werden. Die beste Methode, eine

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 105 (1932).

Standard-0,02 n-$CaCl_2$-Lösung herzustellen, ist folgende: 1,0008 *g* trocknes Calciumcarbonat werden im geringst notwendigen Säureüberschuß (verdünnte Salzsäure) gelöst, wobei achtgegeben werden muß, daß kein Verlust durch Spritzen entsteht. Der Überschuß an Salzsäure wird durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne vertrieben und der Rückstand in 1 *l* aufgelöst.

Der Entemulgierungsgrad ist stark temperaturabhängig. Beide Lösungen müssen daher auf einer Temperatur von 25 ± 1^0 gehalten werden. Zwischen dem Entemulgierungsgrad und der angewendeten Menge Calciumchloridlösung besteht keine lineare Beziehung. 35 *ccm* 0,02 n-$CaCl_2$-Lösung und 70 *ccm* 0,01 n-Lösung ergeben nicht denselben Wert.

Viele Emulsionen, speziell solche mit stark alkalischem Emulgator, greifen Messing und Lot an und scheiden dann Asphalt aus. Es ist deshalb gut, das Sieb aus Eisen zu machen, 12 Maschen 0,028 zölliger Draht, 0,055 zöllige Öffnungen; 7,5—10 *cm* im Durchmesser, 2,5—5 *cm* Tiefe. Emulsionen, welche einen hohen Entemulgierungsgrad zeigen, scheiden den Asphalt rasch in größeren Klumpen ab, die leicht ungebrochene Emulsion einschließen. Die Calciumchloridlösung soll deshalb langsam unter heftigem Rühren zugesetzt werden.

Ein neues Prüfverfahren für Kaltasphalte beschreibt K. Neubronner[1]). Die Schwierigkeit der Analyse liegt darin, das bituminöse Bindemittel unter den schonendsten Bedingungen von den Emulgieranteilen zu trennen, sodaß eine reinliche Trennung beider Komponenten erfolgt. Von den bisher bekannten Methoden entspricht allein die von H. Weber[2]) dieser Anforderung; doch ist sie umständlich. Das Prinzip der Methode des Verfassers besteht darin, stark aufsaugfähige Stoffe mit der Emulsion zu tränken und dann bei mäßigen Temperaturen zu trocknen. Bitumen und Emulgator sind so fixiert. Durch wiederholte Wasserextraktion bei mittleren Temperaturen werden die wasserlöslichen Emulgatoren entzogen. Schließlich wird das Bitumen durch Wasser von 100° vom Gewebe gelöst, von der erkalteten wäßrigen Lösung abgeschöpft und entwässert. Die vereinigten Wasserauszüge enthalten quantitativ die Emulgatoren. Sind außer diesen noch wasserunlösliche Stoffe vorhanden, so werden sie durch Auflösung des Bitumens in einem geeigneten Solvens zur Abscheidung gebracht. Aus der Bitumenlösung wird das Reinbitumen unter den schonendsten Bedingungen ausgebracht. Dies geschieht nach dem Verfahren von H. Suida[3]). Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter Zuführung von Kohlensäure abdestilliert. Schließlich werden die letzten Anteile in Kohlendioxydatmosphäre aus dem Destillationsrückstand ausgerührt.

Enthält ein zu untersuchendes Produkt sehr viel Emulgiermittel, so verdünnt man mit destilliertem Wasser auf das Mehrfache. Vor Inangriffnahme der Bestimmung empfiehlt es sich, durch Vorversuche sich Klarheit über die Natur des Emulgators zu verschaffen. Ergibt sich die

[1]) Chem. Ztg. **56**, 429 (1932). — [2]) Asphalt u. Teer **29**, 871 (1929) — [3]) Asphalt u. Teer **31**, 199 (1931).

alleinige Anwesenheit von festen, wasserunlöslichen Emulgatoren, so wird das Bitumen nach erfolgter Trocknung in einem organischen Lösungsmittel gelöst und durch Filtration von den festen Anteilen getrennt.

Die physikalischen Konstanten des Ausgangs- und Endbitumens waren nach dieser Behandlung dieselben. W. Forst.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zum Nachweis von Solanin wird von B. Alberti[1]) eine Farbreaktion angegeben, die es ermöglicht, noch 0,005 *mg* Solanin deutlich zu erkennen, während die Reaktion mit 0,0025 *mg* nur eben noch erkennbar ist. Die Reaktion hat noch den Vorteil, daß sie nicht nur mit dem Alkaloid in reinster Form eintritt, sondern daß man mit ihr auch noch in den Kartoffelkeimen das Solanin direkt nachweisen kann. Die Reaktion ist eine Oxydationsreaktion und wird in folgender Weise ausgeführt: Man verreibt den in einer kleinen weißen Porzellanschale befindlichen Solaninrückstand mit 1 Tropfen Eisessig oder sehr konz. Essigsäure, gibt 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure und danach 1 Tropfen 1%iger Formaldehydlösung oder 0,5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, worauf sehr bald eine kirschrote bis purpurrote Färbung auftritt, die lange beständig ist.

Bei Versuchen mit den Alkaloiden Narcotin, Narcein, Thebain, Kaffein, Strychnin, Brucin, Digitalin und Digitonin verlief die Reaktion negativ, ebenso auch bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd mit Morphin, während letzteres bei Verwendung von Formaldehyd eine positive Reaktion gab. Bei Morphin tritt die Reaktion sowohl mit konz. als auch mit wäßriger Formalinschwefelsäure ein, während sie bei Solanin nur mit verdünnter Formalinschwefelsäure eintritt.

Die zur Ausführung der Reaktion benötigten Reagenzien sind in jedem Laboratorium leicht zu beschaffen, während dies bei der von J. Hansen[2]) als empfindlichsten Reaktion auf Solanin genannten Selenschwefelsäure (0,15 *g* Kaliumselenat + 4 *ccm* Wasser und 3 *ccm* Schwefelsäure) nicht der Fall ist. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Lipoide und ihrer Bestandteile im tierischen Material. Viele Fachforscher lehnen es ab, eine genaue Definition des Begriffes „Eiweiß" zu geben. Die landläufige Auffassung der Proteine als einer bloßen Verkettung von Aminosäuren erweist sich oft genug als unbefriedigend. Um so schwerer fällt es, eine Stoffgruppe wie die Lipoide näher zu umschreiben, deren Abgrenzung gegen andere Zellbestandteile mehr auf physikalischen als auf chemischen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 260 (1932). — [2]) Ztschrft. f. exp. Path. und Ther. **20**, 385 (1919).

Momenten beruht. Man kennt die sehr große biologische Bedeutung der Lipoidsubstanzen, ihre Rolle bei der Aufrechterhaltung der Zellstruktur, ihre Wirkung auf das Wasserbindungsvermögen des Protoplasmas usw. In der biologischen Analyse gewinnen diese Verbindungen immer größere Bedeutung. Dafür spricht auch die große Zahl der in Vorschlag gebrachten Methoden, von denen einige hier besprochen werden sollen. Sie gliedern sich in die Methoden der Bestimmung I. des Cholesterins; II. des Lecithins; III. des Cholins; IV. der an Lecithin gebundenen Phosphorkomponente und V. des Fettes.

I. Mikrobestimmung des Cholesterins. Für die quantitative Bestimmung des freien und des veresterten Cholesterins steht eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Sie lassen sich in gravimetrische, titrimetrische und photometrische (colorimetrische, nephelometrische) einteilen. Bei den kleinen Cholesterinmengen, mit welchen man bei der biologischen Analyse häufig zu tun hat, muß der Auswahl der Methode besondere Beachtung geschenkt werden. Eine Fehlerquelle, welche allen Methoden anhaftet, ist die Schwierigkeit der Isolierung des Cholesterins aus dem tierischen Material. Hat man nun aber das Cholesterin quantitativ abgeschieden, so sind noch in den weiteren Operationen sehr viele Fehlermöglichkeiten verborgen. Als am zuverlässigsten dürfen die gravimetrischen Methoden bezeichnet werden.

1. Gravimetrische Cholesterinbestimmung. Das Cholesterin wird mit Hilfe von Digitonin niedergeschlagen. Bei der Benutzung dieses Verfahrens müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: a) Das Cholesterin-Digitonid ist in Alkohol nicht ganz unlöslich, indem 100 *ccm* 95%iger Alkohol bei 18° 0,004 *g* Cholesterin auflösen. Bei Mikroanalysen fällt diese Menge sehr ins Gewicht. b) Die Zusammensetzung des Cholesterin-Digitonin-Niederschlages wechselt mit der Konzentration des Digitonins. c) Die Beschaffenheit des Digitonins kann merklich variieren und somit Fehler verursachen.

Unter Berücksichtigung dieser und anderer Momente schlagen O. Mühlbock und C. Kaufmann[1]) folgende Arbeitsweise vor.

Bereitung der nötigen Lösungen. Digitoninlösung: Digitonin kryst. (Merck) wird 2 Stunden bei 100° getrocknet. Von diesem getrockneten Digitonin wird eine 1%ige alkoholische Lösung (96%iger Alkohol) unter Erwärmen im Wasserbad hergestellt. Wenn nach dem Erkalten noch Flocken vorhanden sind, wird die Lösung filtriert.

Cholesterinlösung: Von chemisch reinem Cholesterin (Merck) wird eine alkoholische Lösung (96%iger Alkohol) derart hergestellt, daß in je 10 *ccm* Alkohol 10 *mg* Cholesterin enthalten sind.

Bestimmung des Cholesterins. Zur Festsetzung der optimalen Digitoninmenge im Vorversuch setzt man zu je 10 *ccm* der Cholesterinlösung je 5; 7,5; 10 *ccm* Digitoninlösung unter Erwärmen im Wasserbad zu. Zur Ausfällung läßt man über Nacht stehen. Der Niederschlag wird durch einen Mikrofiltertiegel der Berliner Porzellanmanufaktur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtriert. Man trocknet den Niederschlag

[1]) Biochem. Ztschrft. **233**, 222 (1931).

bei 90—100° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Die so erhaltenen Werte für das Cholesterin-Digitonid, multipliziert mit 0,2431, ergeben die gefundene Cholesterinmenge.

Bestimmung der Cholesterinester. Da man mit dem Digitoninverfahren nur das freie Cholesterin bestimmen kann, müssen die Ester zuerst verseift werden. Zu einer alkoholischen Lösung des Cholesterinesters (25 *mg* in 25 *ccm* absolutem Alkohol) gibt man etwa 1 *g* metallisches Natrium, erhitzt 4 Stunden auf dem elektrischen Sandbad zum Sieden in einem Kolben mit angeschliffenem Rückflußkühler. Dann setzt man 75 *ccm* Wasser hinzu und ätherт 3 Stunden lang im Extraktionsapparat nach Kempf aus. Der Äther wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, verdampft; der Rückstand wird in 10 *ccm* Alkohol gelöst und das Cholesterin, wie oben angegeben, bestimmt.

Cholesterinbestimmung im Blut und Serum. Extraktion: 10 *ccm* Blut oder Serum werden tropfenweise in das 25fache einer Mischung von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther gegeben. Das Eiweiß fällt aus, das Cholesterin und die Cholesterinester gehen in Lösung. Man läßt einige Stunden stehen, dann filtriert man ab, wobei man den Eiweißniederschlag mit Alkohol-Äther sorgfältig nachwäscht.

Reinigung des Extraktes: Der so gewonnene Alkohol-Ätherextrakt wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird filtriert und nochmals zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgelaugt. Diese alkoholische Lösung wird mit Digitonin versetzt; dabei fällt das freie Cholesterin aus.

Die Verseifung: Zur Bestimmung der Cholesterinester benutzt man das Filtrat des Cholesterin-Digitonidniederschlags. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Äther extrahiert. Dann wird der Äther verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst. Um die Cholesterinester leichter in Alkohol zu lösen, darf man den Äther nicht ganz, sondern nur bis auf wenige *ccm* abdampfen und muß zu dieser Lösung den Alkohol zusetzen und dann erst die letzten Spuren des Äthers verjagen. Diese Lösung wird dann, wie oben beschrieben, verseift.

Da die vollständige Gewinnung des Cholesterins und seiner Ester aus dem Rückstand des Blutauszuges, bezw. des Digitonidniederschlags sehr zeitraubend ist, schlägt R. Mancke[1]) eine andere Methodik vor, der folgendes Prinzip zugrunde liegt: Das Cholesterin wird vor und nach Verseifung als Digitonid bestimmt; aus der Differenz der beiden Werte werden die Cholesterinester berechnet.

Methodik. Erforderliche Lösungen. Alkohol-Äthergemisch (3 Teile absoluter Alkohol + 1 Teil absoluter Äther); absoluter Äther; absoluter Alkohol; 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung; salzsaurer Alkohol (Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt); 80%ige wäßrige Kalilauge; 1%ige Digitoninlösung in 90%igem Alkohol; 90%iges Aceton.

Extraktion. In einen 50 *ccm*-Meßkolben, der etwa 30 *ccm* des Alkohol-Äthergemisches enthält, gibt man unter beständigem Schütteln

[1]) Biochem. Ztschrft. **231**, 103 (1931).

2,5 *ccm* Serum in einem dünnen Strahl. Nach kurzem Stehen bringt man den Kolben, fortwährend schüttelnd, in siedendes Wasser. Sobald die Flüssigkeit siedet, kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt bis zur Marke mit Alkohol-Äthergemisch auf, schüttelt um und filtriert ab.

Bestimmung des freien Cholesterins. Je 10 *ccm* des Filtrats werden in zwei Reagensgläsern mit Siedecapillare im Becherglas auf einer elektrischen Platte bis auf 90° vorsichtig erhitzt, wobei zuerst der Äther, dann der Alkohol entfernt wird. Durch wiederholtes Umschütteln wird der an den Wänden der Reagensgläser haftende Rückstand gelöst. Die Lösung wird auf 2 *ccm* eingeengt und abgekühlt. Sollte nach dem Abkühlen Trübung entstehen, gibt man 10 *ccm* absoluten Äther hinzu, filtriert, wäscht nach und engt wiederum auf 2 *ccm* ein. Zur heißen Lösung setzt man 1 *ccm* heiße Digitoninlösung zu und läßt 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird der Niederschlag auf ein Filterröhrchen abgesaugt. Zum Absaugen werden Schottsche Glasfrittenfilter benutzt, die mit etwa 2 *mm* dicker Schicht gereinigtem Asbest abgedichtet und mit Alkohol, Aceton und Wasser gewichtskonstant gewaschen werden. Es wird auf der Kuhlmannschen Mikrowaage gewogen. Der Niederschlag wird mit eisgekühlter Acetonlösung auf das Frittenfilter übergespült. Das Frittenfilter wird bei 100° im Trockenklotz und Luftstrom getrocknet und gewogen. Der vierte Teil des gefundenen Cholesterindigitonids entspricht der gefällten Menge Cholesterin.

Bestimmung des Gesamtcholesterins. Je 5 *ccm* Filtrat werden in zwei Rundkolben von etwa 8 *ccm* Inhalt, die durch Schliff mit einem Rückflußkühler verbunden werden können, auf 3 *ccm* eingeengt, mit 3 Tropfen Kalilauge versetzt und 6 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad verseift. Die alkoholische Seifenlösung wird durch einige Tropfen salzsauren Alkohol gegen Phenolphthalein neutralisiert; dann setzt man 3 *ccm* absoluten Äther zu und filtriert das ausgefallene Kaliumchlorid ab. Der Niederschlag wird mit absolutem Äther ausgewaschen; die gesammelten Filtrate werden in einem Reagensglas im Wasserbad auf etwa 2 *ccm* eingeengt. Das Fällen und Wägen des Niederschlags geschieht gleich wie bei der Bestimmung des freien Cholesterins.

Quantitative Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester im Muskel nach E. Bauer[1]).

Extraktion des Muskels. Der frisch entnommene Hundemuskel (50 *g*) wird in der Fleischhackmaschine zerkleinert, mit der 5fachen Menge Aceton übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden stehen gelassen. Darauf wird abgenutscht, mit einer gleich großen Acetonmenge 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wieder abgesaugt und diese Prozedur schließlich mit einstündiger Ätherbehandlung wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden bei höchstens 60° zur Trockne verdampft; man nimmt den Rückstand mit Aceton auf und filtriert. Das freie Cholesterin im Filtrat wird wie folgt bestimmt:

Bestimmung des freien Cholesterins. Zu der warmen acetonischen Cholesterinlösung setzt man warme 1%ige Digitoninlösung

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **208**, 1 (1932).

in 90%igem Alkohol im Überschuß zu (auf je 5 *g* Fleischmuskel 1 *ccm* Digitoninlösung), läßt mindestens 2 Stunden in der Wärme stehen, filtriert und wäscht mit Aceton, Aceton-Alkohol, Alkohol und Äther. Falls die Lösungen nicht sofort verarbeitet werden und beim Stehen einen Niederschlag geben (der sich aber in der Wärme meist löst), erwärmt man sie auf 60°. Wenn sich dabei der Niederschlag nicht löst, so handelt es sich um in der Wärme unlösliches Cholesterindigitonid.

Verseifung der Cholesterinester. Das Filtrat des Niederschlags vom freien Cholesterin wird samt Flüssigkeit bei höchstens 70° eingedampft. Der ätherische Auszug des Trockenrückstandes wird nach Filtration wieder schonend eingedampft und mit durchschnittlich 50 *ccm* Essigester, enthaltend 1 *ccm* Eisessig, etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiße Lösung wird im Vakuum (Eisessig) vollständig abdestilliert (Tropfenfänger, da spritzend!). Der Rückstand wird mit 50 *ccm* 5%iger Natriumalkoholatlösung (frisch bereitet) 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die noch warme Lösung wird mit 25 *ccm* 96%igem Alkohol in einen Scheidetrichter gespült. Man schüttelt mit 50 *ccm* Äther (je 30—50 *g* Frischmuskel), setzt 25 *ccm* Wasser zu, schüttelt nochmals und wartet, bis sich nach einigem Stehen die Trennungsschicht zeigt. Die alkalische Flüssigkeit wird in einem zweiten Scheidetrichter noch zweimal mit je 50 *ccm* Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und eingedampft.

Die Mikromethode. Das nach dem Verseifen erhaltene Cholesterin wird mit 10 *ccm* Aceton in einem kleinen Becherglas gelöst und warm mit 2 *ccm* einer 2%igen Lösung von Digitonin in 80%igem Alkohol gefällt. Dann läßt man 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, zentrifugiert ab, wäscht zweimal mit 80%igem Aceton, indem man die Lösung jeweils 5 Minuten bei 45° hält. Die zentrifugierte Restlösung wird jedesmal durch das Filtrierröhrchen abgesaugt, der Niederschlag wird mit 50 *ccm* kaltem Aceton nachgespült und bei 100° im Vakuum getrocknet.

2. Titrimetrische Cholesterinbestimmung. Bei der titrimetrischen Cholesterinbestimmung wird entweder a) der Cholesterin-Digitonidniederschlag mit Chromsäure-Schwefelsäure oxydiert und die unverbrauchte Chromsäure jodometrisch ermittelt, oder aber b) es wird das Cholesterin mit einer bekannten Menge Digitonin gefällt und der Digitoninüberschuß titriert [Prinzip von Fr. Rappaport und R. Klapholz[1])].

a) Chromsäure-Schwefelsäureoxydation des Cholesterin-Digitonids und Titration des Chromsäureüberschusses. Dieses Verfahren wurde neuerdings von Ruth Okey[2]), Mary E. Turner[3]), M. Yasuda[4]) benutzt und scheint brauchbare Resultate zu liefern.

Über die ersten beiden Arbeiten ist schon berichtet worden[5]).

[1]) Biochem. Ztschrft. **258**, 467 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **88**, 367 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 136 (1933). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **92**, 495 (1931); vergl. diese Zschrft. **91**, 136 (1933). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **92**,, 303 (1931). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 136 (1933).

M. Yasuda[4]) führt die Cholesterinbestimmung in ziemlich ähnlicher Weise durch:

Etwa 20 *ccm* alkoholisch-ätherischer Gewebsextrakt werden mit 3 *ccm* einer 0,5%igen alkoholischen Digitoninlösung gemischt auf dem Wasserbad (zuletzt im CO_2-Strom) zur Trockne gebracht; der Rückstand wird in 10 *ccm* Wasser wieder gelöst, vorsichtig erhitzt und die Lösung mehrere Minuten unter Schütteln gekocht. Dabei geht der Digitoninüberschuß in Lösung. Dann gibt man 20 *ccm* Aceton zu, schüttelt durch und filtriert quantitativ durch einen Glasfiltertiegel (Schott 4 G 4), wobei man mit Aceton nachspült. Jetzt wäscht man 2—3mal mit Äther nach. Dabei läßt man jedesmal vor dem Durchsaugen den Äther 1—2 Minuten auf dem Filter und rührt den Niederschlag auf. Nun setzt man das Filter auf den Oxydationskolben und löst den Niederschlag mit 20 *ccm* absolutem Alkohol, den man in dem zur Digitonidfällung benutzten Kolben zum Sieden gebracht hat. Dabei wird das Filter mit einem umgewickelten erhitzten Kupferdraht warm gemacht. Die durchfiltrierte Digitoninlösung wird im Oxydationskolben (zuletzt mit Hilfe von CO_2) verdampft und der Rückstand nach W. R. Bloor[1]) oxydiert. Der Chromsäureüberschuß wird jodometrisch bestimmt.

Zur Bestimmung des Gesamtcholesterins wird eine Gewebsextraktmenge, die 1 *mg* Cholesterin enthält, mit 2 *ccm* einer Lösung von 2,5 *g* Na in 100 *ccm* absolutem Alkohol 20 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbad verseift, die Flüssigkeit durch einen CO_2-Strom verdunstet, der Rückstand mit 1 *ccm* 10%iger Schwefelsäure neutralisiert und erschöpfend mit Petroläther ausgezogen. Der Petrolätherextrakt wird eingeengt, mit 5 *ccm* Alkohol aufgenommen, mit 3 *ccm* 0,5%iger Digitoninlösung versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Dann wird weiter verfahren, wie oben angegeben.

b) Cholesterinbestimmung auf Grund der Ermittlung des bei der Cholesterinfällung unverbraucht gebliebenen Digitonins [Fr. Rappaport und R. Klapholz[2])].

Prinzip der Methode: Zur Ausfällung des Cholesterins wird eine ganz bekannte Menge Digitoninlösung benutzt. Darauf wird das überschüssige Digitonin durch Abspaltung der mit ihm verknüpften Hexosemoleküle bestimmt. Die Methode läuft also letzten Endes auf eine Zuckerbestimmung hinaus. Letztere wird nach der von A. Fujita und D. Iwatake[3]) modifizierten Hagedorn-Jensen-Methode[4]) durchgeführt.

Reagenzien. 1. Digitoninlösung: In einem 50 *ccm*-Meßkolben werden 25 *mg* Digitonin mit etwas reinem 95%igen Alkohol bis zur Lösung erwärmt, nach Abkühlen mit 16,7 *ccm* Wasser gemischt, mit reinem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. 2. Verdünnte Schwefelsäure: zu 400 *ccm* Wasser gibt man 108 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu. 3. 2 n-Natronlauge. 4. 0,1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. 5. Ferricyankaliumlösung: 4,2 *g* Ferricyankalium

[1]) Journ. of Biol. Chem. **92**, 303 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 69 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **258**, 467 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **242**, 43 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926).

werden in einem Liter Wasser gelöst. 6. 84,1 *g* sekundäres Kaliumphosphat werden mit 28 *g* tertiärem Kaliumphosphat in Wasser gelöst und auf 1 *l* aufgefüllt. (Unmittelbar vor dem Gebrauch werden gleiche Teile von 5 und 6 miteinander gemischt). 7. Zinksulfat-Jodkaliumlösung nach Hagedorn-Jensen. 8. 2 n-Salzsäure. 9. 1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung. In einem graduierten Reagensglas wird 1 *ccm* der zu untersuchenden Cholesterinlösung mit 3 *ccm* Digitoninlösung versetzt und sofort für 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad — dessen Flamme gleichzeitig abgedreht wird — gestellt. Danach wird auf Handwärme abgekühlt, mit 2 *ccm* Wasser von 50° C versetzt und das Cholesterindigitonid unter Umschütteln gefällt. Als Leerwerte werden 3 *ccm* Digitoninlösung genau so wie die Vollwerte behandelt. Die Reagensgläser läßt man über Nacht im Kühlen und Dunkeln stehen. Dann wird mit Wasser auf 12 *ccm* aufgefüllt, durchgemischt und durch ein Filter von 7 *ccm* Durchmesser (Schleicher & Schüll 597) filtriert. Die rauhe Seite des Filters soll nach innen kommen. 10 *ccm* des Filtrats werden in einem Hagedorn-Jensen-Reagensglas mit 1 *ccm* Schwefelsäure (2) versetzt. Das Reagensglas wird mit einem kleinen Krystallisierschälchen zugedeckt, das auf der Innenseite drei kleine Einkerbungen trägt, damit die Alkoholdämpfe entweichen können. Die Proben und Kontrollansätze werden nun im Dampftopf 2 Stunden lang hydrolysiert. Nach dem Erkalten werden die Wände des Krystallschälchens quantitativ in das Reagensglas abgespült. Jetzt wird 0,1 *ccm* der alkoholischen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit 2 n-Natronlauge genau neutralisiert. Dann gibt man in das Röhrchen 4—5 *ccm* des Gemisches 5 — 6, kocht 15 Minuten im Wasserbad, läßt erkalten, setzt 2 *ccm* Zinksulfat-Jodkaliumlösung zu, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung. Der Hexosegehalt wird aus der Differenz zwischen der für das Versuchsröhrchen verbrauchten Thiosulfatmenge und der für die reine Digitoninlösung verbrauchten *ccm* berechnet. 1 *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,115 *mg* Cholesterin.

3. Colorimetrische Cholesterinbestimmung. Der relativen Einfachheit und Schnelligkeit wegen wird die colorimetrische Cholesterinbestimmung vielfach benutzt, obwohl ernste Bedenken gegen ihre Zuverlässigkeit geäußert wurden. Zur Farbentwicklung dient meistens die Liebermann-Burchardtsche Reaktion mit Essigsäureanhydrid, entweder in ihrer ursprünglichen Form oder in verschiedenen Modifikationen. Der Farbvergleich geschieht im Colorimeter, bezw. im Stufenphotometer.

Nach A. Bernhard und I. J. Drekter[1]) läßt sich der Cholesteringehalt des Blutes in einfacher und genauer Weise wie folgt bestimmen.

Reagenzien: 1. Alkohol-Äthergemisch (95%iger Äthylalkohol und reiner Äthyläther zu gleichen Teilen). 2. Redestilliertes Essigsäureanhydrid und Chloroform. 3. Standard-Cholesterinlösungen: a) 150 *mg* reines Cholesterin in redestilliertem Chloroform auf 250 *ccm* aufgefüllt.

[1]) Journ. of laborat. a. clin. med. **16**, 1225 (1931).

(5 *ccm* dieser Lösung enthalten 3 *mg* Cholesterin). b) 5 *ccm* der Lösung a verdünnt mit 5 *ccm* Chloroform. (5 *ccm* dieser Lösung enthalten 1,5 *mg* Cholesterin). c) 5 *ccm* der Lösung b verdünnt mit 5 *ccm* Chloroform. (5 *ccm* dieser Lösung enthalten 0,75 *mg* Cholesterin).

Ausführung der Bestimmung. Ein etwa 160 *mm* langer Filtrierpapierstreifen wird zu $^7/_8$ seiner Länge mit 1 *ccm* Serum oder Plasma getränkt und 15—30 Minuten an der Luft getrocknet. Dann wird der Streifen wie eine Ziehharmonika gefaltet und in ein mit 4 *ccm* der Alkohol-Äthermischung gefülltes Glas gegeben. Auf dieses wird mit einem eingeschnittenen Korken ein Innenkühler, ein mit einem zweilöcherigen Korken geschlossenes Reagensglas aufgesetzt. Durch das eine Loch des Korken geht ein langes Glasröhrchen bis zum Boden des Reagensglases, durch das zweite Loch ein kurzes Glasröhrchen. Das längere Glasröhrchen wird mit der Wasserzufuhr verbunden. Das Ganze wird in ein mäßig kochendes Wasserbad gestellt und wenigstens 30 Minuten siedengelassen. Nun werden Kondensor und Filtrierpapierstreifen entfernt, die verbleibende Flüssigkeit wird verdampft. Das getrocknete und abgekühlte Sediment wird mit 5 *ccm* Chloroform aufgenommen, mit 2 *ccm* Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, durchgemischt, 10 Minuten im Dunkeln stehengelassen und im Klett- oder Duboscq-Colorimeter mit den Standardlösungen verglichen.

Berechnung: $\frac{S}{R} \cdot p \cdot 100 = mg$ Cholesterin in 100 *ccm* Serum oder Plasma; hierbei ist S = Standardablesung; R = Ablesung des Unbekannten; p = Stärke des Standards.

Die Mikromethode dieser Bestimmung wird in gleicher Weise ausgeführt. Das Blut wird aus der Fingerkuppe entnommen, in einem kleinen Reagensglas aufgefangen und nach Gerinnung zentrifugiert, 0,2 *ccm* Serum werden mit dem Filterpapierstreifen aufgesaugt, wie oben extrahiert und getrocknet. Das Sediment wird mit 2 *ccm* Chloroform aufgenommen, mit 1 *ccm* Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, durchgemischt, 5 Minuten im Dunkeln stehengelassen und im Colorimeter gegen eine Standardlösung mit 0,3 *mg* Cholesterin verglichen. (1 *ccm* Lösung a wird mit 3 *ccm* Chloroform verdünnt, mit derselben Menge Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure versetzt wie im Unbekannten und nach 5 Minuten Stehen im Dunkeln als Standard verwendet).

E. M. Day und A. Bolliger[1]) kürzen das Verfahren etwas ab und arbeiten wie folgt.

Benötigte Standardlösung: 5 *ccm* einer Lösung, die 1 *mg* Cholesterin in 15 *ccm* enthält.

Ausführung der Methode: Mit zwei runden Filtern von etwa 7 *cm* Durchmesser saugt man 1 *ccm* Blut auf, trocknet dann die Filter an der Luft oder im Brutschrank, legt sie in ein trocknes Reagensglas und übergießt mit Chloroform so, daß sie davon ganz bedeckt sind.

[1]) Austral. Journ. exp. Biol. and Med. Sci. **7**, 41 (1930).

Das Reagensglas erwärmt man 15 Minuten lang in einem siedenden Tetrachlorkohlenstoffbad, wobei der verdampfende Chloroform immer nachgefüllt wird. Dieser Chloroformextrakt wird nun in einem Meßcylinder mit Chloroform auf 15 *ccm* aufgefüllt. Man entnimmt 5 *ccm* von diesem Extrakt, versetzt mit 2 *ccm* Essigsäureanhydrid und 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure und bestimmt darin colorimetrisch das Cholesterin.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Standard}}{\text{Versuchslösung}} \cdot 100 = mg\,\% \text{ Cholesterin.}$$

Man kann auch zur Cholesterinbestimmung nur 0,2 *ccm* Blut verwenden. Dementsprechend braucht man ein halbes Filtrierpapier und 2 *ccm* Chloroform zum Extrahieren und füllt auf 5 *ccm* auf. Bei der Berechnung multipliziert man anstatt mit 100 mit $\frac{500}{3}$.

A. L. Bernoulli[1]) empfiehlt die Anwendung von Zinkchlorid und Acetylchlorid.

Diesem Vorschlag von Bernoulli, beim Cholesterinnachweis die sehr empfindliche Benzoylchlorid-Eisessig-Reaktion zu benutzen, schlossen sich neuerdings E. Obermer und R. Milton[2]) sowie W. Milbradt[3]) an. Im Gegensatz zu den anderen colorimetrischen Proben ist die hier entstehende Färbung ziemlich beständig, sie folgt dem Beerschen Gesetz und ist deshalb für die quantitative Bestimmung sehr geeignet. Die englischen Autoren extrahieren das Cholesterin, fällen dasselbe unter gewissen Bedingungen mit Digitonin und stellen erst dann die Farbreaktion an, während W. Milbradt eine einfachere Arbeitsweise benutzt.

Verfahren von Obermer und Milton. Reagenzien. 1) 3:1 Alkohol-Äther. 2) 20%ige alkoholische Natriumäthylatlösung. 3) Leichtsiedender Petroläther. 4) 1%ige Lösung von Digitonin in 50%igem Alkohol. 5) Aceton. 6) 4%ige Aluminiumchloridlösung. 7) Ammoniak (konz.). 8) 30%ige Salzsäure. 9) Äther. 10) 3,5%ige Lösung von Zinkchlorid in Eisessig. (Etwa 10 *g* Zinkchlorid gibt man in eine feste Glasflasche, die über freier Flamme so lange erhitzt wird, bis die ganze Feuchtigkeit vertrieben ist und sich eine klare Schmelze gebildet hat. Nun dreht man die Flasche so, daß sich die Schmelze über die Wände verteilt. Dann wird unter 100° abgekühlt, Eisessig zugefügt und so lange erwärmt, bis sich eine Lösung bildet. Man setzt nun wieder so viel Eisessig hinzu, bis man daraus eine 3,5%ige Zinkchloridlösung erhält. Diese Lösung muß in einer gut geschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Zutritt von Feuchtigkeit ist sorgfältig zu vermeiden.) 11) 10%ige Lösung von o-Nitrobenzoylchlorid in Eisessig. (Das feste Säurechlorid wird zum Schmelzen gebracht; dann wird mit Eisessig eine 10%ige Lösung hergestellt. Die Lösung ist erst nach einigen Tagen gebrauchsfertig.)

Ausführung der Bestimmung. Zubereitung des Alkohol-Ätherextraktes des Untersuchungsmaterials. Etwa 12 *ccm* einer Mischung Alkohol-Äther (3:1) werden in einen graduierten 20 *ccm*-

[1]) Helv. Chimica Acta **15**, 274 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 460 (1933). — [2]) Biochem. Journ. **27**, 345 (1933). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **216**, 181 (1933).

Kolben getan. Mit einer genauen Pipette gibt man in dünnem Strahl 1 *ccm* Plasma dazu, schüttelt gut durch und stellt die Flasche in ein kochendes Wasserbad, bis der Flascheninhalt zum Sieden kommt. Dann schüttelt man nochmals sorgfältig um und setzt das Kochen 3 Minuten lang fort. Nun wird der Kolben aus dem Wasserbad genommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Alkohol-Äther bis zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und der Inhalt durch ein trockenes Filter filtriert.

a) Freies Cholesterin. 10 *ccm* vom Alkohol-Ätherextrakt werden mit 0,5 *ccm* der 1%igen Digitoninlösung bis zur Trockne verdampft. Die letzten Alkoholspuren werden auf dem Wasserbad entfernt. Dann setzt man 2 *ccm* Wasser hinzu. Der Inhalt fängt zu kochen an; es bildet sich eine kolloidale Lösung. Darauf werden 4 *ccm* Aceton zugesetzt. Der Kolbeninhalt wird in ein Zentrifugenglas übergeführt, mit 1 Tropfen Aluminiumchlorid versetzt, durchgemischt, wieder mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt, worauf Aluminiumhydroxyd ausfällt. Jetzt zentrifugiert man scharf etwa 1 Minute. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Sediment in einem Tropfen 30%iger Salzsäure aufgelöst. Der Fällungskolben wird noch mit 3 *ccm* Aceton ausgewaschen; die Waschflüssigkeit wird in das Zentrifugenglas geschüttet, mit dem Sediment vermischt und nochmals etwa 5 Minuten lang zentrifugiert. Nach abermaligem Abheben der oberen Schicht wird das Sediment mit 2 *ccm* Aceton gewaschen, zentrifugiert und die obere Schicht abgehoben. Zum Schluß fügt man 3 *ccm* Äther zu, zentrifugiert, hebt die obere Ätherschicht ab und läßt die Ätherreste von selbst verdampfen. Zu dem trockenen Sediment setzt man 3 *ccm* der Lösung 10 und 2 *ccm* der Lösung 11 zu. Dann schließt man das Zentrifugenglas und stellt es für 50 Minuten in das kochende Wasserbad. Danach wird das Glas abgekühlt. Die Ablesung geschieht mittelst des Photometers von Vernes unter Benutzung einer grünen Glasscheibe.

b) Das Gesamtcholesterin. 5 *ccm* vom Alkohol-Ätherextrakt werden am Rückflußkühler 30 Minuten lang mit 0,2 *ccm* Natriumäthylatlösung gekocht. Der Hauptteil des Alkohols verdampft dabei. Man setzt nun 15 *ccm* Petroläther zu, bringt das Ganze unter tüchtigem Umrühren zum Kochen, gibt 2 *ccm* Wasser hinzu und schüttelt nochmals durch. Man läßt dann sedimentieren und filtriert die Petrolätherschicht durch ein Papierfilter in eine trockene Flasche. Das Sediment wird 2mal mit je 10 *ccm* Petroläther gewaschen. Zum vereinigten Petrolätherextrakt gibt man 0,5 *ccm* der Digitoninlösung; der Hauptteil des Petroläthers wird abdestilliert. Dann setzt man 10 *ccm* Alkoholäther hinzu, verdampft den Flascheninhalt bis zur Trockne und entfernt die letzten Feuchtigkeitsspuren auf dem Wasserbad. Darauf wird das freigewordene Cholesterin, wie oben beschrieben, bestimmt.

Zum Vergleich dient eine Standard-Cholesterinlösung in Chloroform, welche 0,1—1 *mg* Cholesterin enthält. Dieselbe wird in gleicher Weise wie das freie Cholesterin behandelt.

Die Ablesungen können auch mit Hilfe des Stufenphotometers von Zeiss vorgenommen werden.

Verfahren von Milbradt. 0,1 *ccm* Blut, mit einer Capillarpipette aus dem Ohrläppchen entnommen, wird sofort in ein Reagensglas getan, das mit 1 *ccm* destilliertem Wasser beschickt ist. Die Pipette wird danach 4—5mal mit Wasser ausgespült. Dann gibt man zu der Blutlösung tropfenweise, unter starkem Schütteln, 5 *ccm* Äther-Alkohol (1:3) und stellt sie in heißes Wasser, bis sie zum leichten Sieden kommt. Gleichzeitig fällt das Eiweiß in groben Flocken aus. Man läßt das Reagensglas abkühlen, füllt mit Äther-Alkohol so auf, daß er die ausgefällte Substanz bedeckt, verschließt mit einem Korkstopfen und läßt 24 Stunden stehen. Dann filtriert man den Inhalt in ein 50 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen und wäscht zuerst mit 5 *ccm* kochendem 96%igen Alkohol, dann 2mal mit je 5 *ccm* Chloroform, wobei man den Chloroformauszug einmal 10 Minuten, dann 5 Minuten lang stehenläßt. Nun gibt man in das Kölbchen 0,25 *ccm* 33%ige Kalilauge, wirft eine Glasperle hinein, verseift auf dem Wasserbad, bis nur wenige Tropfen Flüssigkeit geblieben sind, neutralisiert mit 0,12 *ccm* konz. Schwefelsäure und trocknet im Brutschrank bei 70°. Nach Abkühlen des Kölbchens gibt man 5 *ccm* Chloroform hinein, läßt 20 Minuten stehen und filtriert in ein zweites 50 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen. Man spült noch 2mal mit je 3 *ccm* Chloroform nach (in der gleichen Weise, wie oben beschrieben). Zum vereinigten Filtrat setzt man 1 *ccm* Acetylchlorid, 1 *ccm* 40%ige Zinkchloridlösung (in Eisessig) zu und erhitzt auf dem Wasserbad so lange, bis das Chloroform beinahe verdampft ist. Die sich ergebende braungefärbte Flüssigkeit wird in einen Meßkolben übergeführt (wobei man mit Eisessig nachspült), bis auf 5 *ccm* aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Nach 30 Minuten kann die colorimetrische Ablesung vorgenommen werden. Hierzu benutzt man am besten das Pulfrichsche Stufenphotometer. Als Vergleichslösung benutzt man reine Cholesterin-Chloroformlösungen mit bestimmtem Cholesteringehalt.

H. Theorell und Gösta Widström[1]) benutzen eine Bariumchlorid-Essigsäurelösung und führen die Bestimmung des Gesamtcholesterins im Blut wie folgt durch.

3 *ccm* Blut werden mit 1,2 *ccm* $BaCl_2$-Essigsäurelösung und 3 *ccm* Aceton aufgekocht, 1—2 Stunden stehengelassen, dann filtriert. Das Filtrat wird im Soxhletapparat 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Extrakt samt Filtrierflüssigkeit wird im Vakuum eingedampft; der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen und auf 50 *ccm* aufgefüllt. In dieser Chloroformlösung wird das Cholesterin mit Hilfe des Pulfrichphotometers von Zeiss bestimmt. Zur Sicherheit liest man unter Anwendung zweier verschiedener Spektralfilter ab (S 61 und S 53).

Will man sich dagegen mit der Bestimmung des sogenannten freien Cholesterins begnügen, so verfährt man nach O. Kanner[2]) in folgender Weise.

0,5—2 *ccm* Blut, Serum oder Plasma werden in ein sogenanntes Cholesterinometer gebracht. Sollte weniger als 2 *ccm* Material vorhanden

[1]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **75**, 699 (1931). — [2]) Compt. rend. soc. de biologie **108**, 383 (1931).

sein, füllt man mit Wasser auf 2 *ccm* auf. Man füllt mit Alkohol auf 15 *ccm* auf und setzt 15 *ccm* Petroläther zu. Dann wird sehr gut durchgeschüttelt und der Petroläther abgegossen. Diese Extraktion mit Petroläther wird im ganzen 2mal wiederholt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden zusammengeschüttet, zur Trockne verdampft und nach der Reaktion von Liebermann-Burchard mit Hilfe des Photometers von Vernes-Bricq-Yvon colorimetrisch untersucht.

Cholesterinbestimmung in der Galle. Ganz besonders cholesterinreich ist die Gallenflüssigkeit, sie enthält aber sehr viel Cholesterinester, die vor der Bestimmung mit Kalilauge gespalten werden müssen. R. Elman[1]) macht darüber folgende Angaben.

5 *ccm* Galle werden mit 20 *ccm* 3%iger alkoholischer Kalilauge etwa 30 Minuten lang auf dem Wasserbad verseift, abgekühlt und 2mal mit Petroläther (Sp. höchstens 80°) ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird weggedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, mit 2 *ccm* Essigsäureanhydrid und 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und auf 10 *ccm* aufgefüllt: nach etwa 10 Minuten wird gegen eine Standard-Cholesterinlösung colorimetriert. — Zimmertemperatur und gedämpftes Tageslicht sind für das Arbeiten am günstigsten.

4. Nephelometrische Cholesterinbestimmung. Die Ausfällung des Cholesterins mit Hilfe von Digitonin und Wägung des Niederschlags dürfte wohl das am meisten genaue Verfahren darstellen. Es ist aber zeitraubend und erfordert bei Anwesenheit kleiner Cholesterinmengen eine ganz besonders sorgfältige Technik. Aus diesem Grund werden dauernd Versuche unternommen, die Wägung durch die Trübungs- oder Farbmessung zu ersetzen. Ein neuer Vorschlag zur nephelometrischen Mikrobestimmung des Cholesterins geht von O. Mühlbock, C. Kaufmann und K. Wolff[2]) aus und wird von W. Kröner[3]) unterstützt. Durch Vergleich mit der gravimetrischen Methode konnten die Autoren die Brauchbarkeit ihrer unten beschriebenen Arbeitsweise dartun. Nach mehrfachen Vorversuchen schlagen O. Mühlbock, C. Kaufmann und K. Wolff folgende Methodik vor.

Die nötigen Reagenzien. 1. Alkohol-Äther (3:1). 2. Aceton. 3. 1%ige alkoholische Digitoninlösung (Digitonin kryst. Merck). 4. Äther-Aceton (10:4). 5. Alkoholische Cholesterinlösung: 25 *mg* in 250 *ccm* Alkohol. 6. Konzentrierte, reine Natronlauge. 7. Molare Phosphorsäure-Lösung (Kahlbaum). 8. Petroläther (Sp. 30—50°).

Die Hauptbedingung für eine exakte Bestimmung in Blut, Serum und Organen ist eine quantitative Extraktion des Cholesterins und der Cholesterinester, die am einfachsten und zuverlässigsten nach dem von Bloor angegebenen Verfahren geschieht.

Vorbereitung des Serums und Blutes. 3 *ccm* Serum oder 2 *ccm* Oxalatblut werden langsam in etwa 50 *ccm* einer Mischung von Alkohol-Äther (3:1) getropft. Diese Quantitäten von Serum, bezw. Blut genügen zur Ausführung einer Doppelanalyse. Man läßt die Lösung einige Stunden

[1]) Journ. of laborat. a. clin. med. **17**, 274 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **246**, 229 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **260**, 403 (1933).

stehen und filtriert dann unter gründlichem Nachwaschen mit Alkohol-Äther. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit Aceton extrahiert. Die Acetonlösung wird eingeengt und in einem Meßkolben auf 25 *ccm* aufgefüllt. Sie dient zur Bestimmung des freien und des veresterten Cholesterins. Falls beim Einengen der Acetonlösung eine Trübung entsteht, wird filtriert. In einer Probe wird das freie Cholesterin, in einer zweiten nach Verseifung das Gesamtcholesterin bestimmt. Die Differenz ergibt das veresterte Cholesterin.

Vorbereitung der Organe. Das Organ wird in einem Wägegläschen genau abgewogen und in einem kleinen Mörser mit Sand zerrieben, dann in einem kleinen Kölbchen zweimal mit heißem Alkohol extrahiert, den man durch ein Filter gießt. Die Extraktion wird noch zweimal mit Äther wiederholt. Der Alkohol-Ätherextrakt wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Von diesem Acetonextrakt verarbeitet man eine Menge, die etwa 0,5 *mg* Cholesterin enthält.

Bestimmung des freien Cholesterins. Bei Untersuchung von Serum nehme man am zweckmäßigsten 8 *ccm* des Acetonextraktes, der etwa 0,5 *mg* freies Cholesterin enthält. Ist im Serum sehr viel Cholesterin vorhanden, nehme man entsprechend weniger Acetonextrakt. Ist der Cholesteringehalt vollständig unbekannt, so muß in einer Vorprobe zuerst der ungefähre Wert festgestellt werden. In einer zweiten Probe wird dann eine Menge Acetonextrakt verarbeitet, die zwischen 0,3 und 0,8 *mg* Cholesterin enthält.

8 *ccm* des Acetonextraktes werden in einem Philipps-Becher von 50 *ccm* Inhalt auf etwa 2,5 *ccm* eingeengt und mit 0,5 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Digitoninlösung und 0,5 *ccm* Wasser versetzt. Man verdampft dann langsam (mindestens ½ Stunde lang) das Aceton, bis der Acetongeruch vollständig verschwunden ist. Der Rückstand darf nicht trocken werden. Derselbe wird mit etwa 20 *ccm* einer Äther-Acetonmischung (10:4) versetzt und ½ Stunde stehengelassen. Dann wird die Lösung so durch ein hartes Filter filtriert, daß der Cholesterin-Digitonidniederschlag möglichst im Kölbchen zurückbleibt. Dieses Dekantieren wird 3mal wiederholt; das Stehenlassen bei den letzten zwei Dekantierungen kann unterbleiben. Das erhaltene Cholesterindigitonid wird in heißem Methylalkohol gelöst, das Filter mit heißem Methylalkohol ausgewaschen und die methylalkoholische Lösung zur Trockne verdampft. Dann löst man den Rückstand wieder in 5 *ccm* Methylalkohol und fügt zu dieser Lösung 10 *ccm* Äthylalkohol hinzu. Gleichzeitig werden drei Vergleichslösungen zubereitet, die in 9,5 *ccm* 96%igem Alkohol je 0,35; 0,5; 0,65 *mg* Cholesterin enthalten. Zu diesen Lösungen gibt man gleichfalls je 0,5 *ccm* einer 1%igen Digitoninlösung und 5 *ccm* Methylalkohol zu. Die Analysenlösung und die Vergleichslösungen werden gleichzeitig mit je 5 *ccm* Wasser versetzt. Man vergleicht mit dem bloßen Auge, in welcher Vergleichslösung die Trübung der Analysenlösung am ähnlichsten ist. Diese Vergleichslösung und die Analysenlösung werden 5 Minuten nach dem Ansatz im Nephelometer gegeneinander genau abgelesen. Aus dem abgelesenen Wert kann unmittel-

bar der Cholesteringehalt der Analysenlösung errechnet werden, und zwar nach der Gleichung $\frac{s}{s_x} = \frac{x}{a}$,

in der s der Trübungswert der Vergleichslösung, s_x der Trübungswert der Analysenlösung, a der Cholesteringehalt der Vergleichslösung und x derjenige der Analysenlösung ist.

Bestimmung des Gesamtcholesterins. 3 *ccm* des Acetonextraktes werden zur Trockne abgedampft; der Rückstand wird in 10 *ccm* Äthylalkohol gelöst. Man fügt 0,1 *ccm* konz. Natronlauge hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis etwa 1 *ccm* Alkohol geblieben ist. Dann gibt man 0,5 *ccm* molare Phosphorsäure-Lösung und 15 *ccm* Petroläther hinzu. Unter kräftigem Umschütteln und Erhitzen zum Sieden dekantiert man den Petroläther durch ein kleines Filter von der wäßrigen Flüssigkeit ab. Dieses Dekantieren wird 4—5mal wiederholt. Der Petroläther wird verdampft und der Rückstand in 2,5 *ccm* Aceton gelöst. Diese Lösung wird dann weiter behandelt, wie bei der Bestimmung des freien Cholesterins näher beschrieben ist.

Der Wert für das veresterte Cholesterin ergibt sich aus der Differenz der Werte für das Gesamtcholesterin und das freie Cholesterin.

II. Mikrobestimmung des Lecithins. Prinzip der Methode von W. Lintzel und S. Fomin[1]). Das zu untersuchende Material wird zwecks Entwässerung mit heißem Alkohol behandelt und mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Der nach Verdampfen des Alkohols verbliebene Rückstand wird wiederum mit Petroläther aufgenommen. Die gesamte in Petroläther lösliche Substanz wird nach Verjagen des Petroläthers mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Salzsäure angesäuert und mit Petroläther geschüttelt. Es entsteht eine wäßrig-alkoholische Lösung, die Cholin, Glycerin, Aminoäthylalkohol und andere Stoffe enthält, daneben eine Petrolätherschicht, die die Fettsäuren enthält. Ein aliquoter Teil der wäßrig-alkoholischen Lösung wird in siedender alkalischer Lösung tropfenweise mit Permanganat versetzt. Dabei entsteht quantitativ aus dem vorhandenen Cholin Trimethylamin und aus sonstigen N-haltigen Verbindungen Ammoniak. Das Trimethylamin wird nach einem von den Verfassern ausgearbeiteten Verfahren bestimmt, das auf einer von M. Delépine[2]) beobachteten Tatsache beruht. Danach ergeben Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin mit Formaldehyd in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur nichtflüchtige Verbindungen, während Trimethylamin frei bleibt. Das Trimethylamin wird durch einen Luftstrom ausgetrieben und in einer gemessenen Menge 0,02 n-Schwefelsäure aufgefangen. Der Überschuß an Schwefelsäure wird mit 0,02 n-Trimethylamin-Lösung (Phenolphthalein) titriert. Aus der Menge des Lecithinstickstoffs erhält man die des Lecithins durch Multiplikation mit 50, indem angenommen wird, daß Lecithin etwa 2% Stickstoff enthält.

Ausführung der Bestimmung. Als Beispiel sei der Eidotter vom Hühnerei genommen. Etwa 15 *g* Eidotter, die für fünf Parallel-

[1]) Biochem. Ztschrft. **238**, 452 (1931). — [2]) Compt. rend. **122**, 1064 (1896); vergl. diese Ztschrft. **36**, 322 (1897).

bestimmungen reichen, werden mit 50 *ccm* kaltem absoluten Alkohol verrührt, der durch ein glattes Filter in eine Porzellanschale von 200 *ccm* Inhalt filtriert wird. Dann wird der Eidotterniederschlag nochmals mit 25 *ccm* absolutem Alkohol versetzt und 5 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad digeriert. Der Alkohol wird wiederum durch das Filter in die Schale filtriert und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Der Dotter, der zuletzt farblos geworden ist, wird auf dem Filter gesammelt und mit 25 *ccm* Äthyläther übergossen. Dann wird der Dotter samt Filter auf einem großen Uhrglas im Trockenschrank bei 65° getrocknet. Indessen werden die alkoholisch-ätherischen Filtrate auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird dann mit im ganzen 50 *ccm* Petroläther wiederholt behandelt und zwecks Entfernung des Wassers mit einer Messerspitze Chlorcalcium versetzt. Diese Petrolätherlösung wird durch das bereits verwendete Filter in den Kolben eines Extraktionsapparates nach Soxhlet filtriert und die trockne Dottersubstanz in die Extraktionshülse gebracht. Die nun folgende Extraktion des Dotters dauert etwa 6 Stunden. Das gesamte Lecithin und die übrigen petrolätherlöslichen Stoffe finden sich dann im Kolben des Extraktionsapparates. Die Petrolätherlösung wird in einem Meßkolben auf 50 *ccm* aufgefüllt. Da für die Lecithinbestimmung 10 *ccm* ausreichen, so genügt das Material für die Bestimmung des Gesamtphosphatidphosphors. Wenn sich im Petroläther eine Trübung bildet, muß umgeschüttelt werden.

Zur Lecithinbestimmung bringt man 10 *ccm* von der Petrolätherlösung in einen Cylinder von 100 *ccm* Inhalt und dampft auf dem Wasserbad ein. Dann gibt man 15 *ccm* einer 10%igen alkoholischen Kalilauge hinzu, welche man öfters frisch bereiten muß, indem man 10 *g* Kaliumhydroxyd in Schuppen (Kahlbaum) in etwa 95 *ccm* Alkohol auflöst. Der Cylinder wird mit einem Korkstopfen verschlossen und für 1 Stunde in ein Wasserbad von 70° gestellt. Dann setzt man 15 *ccm* starker Salzsäure (zu gleichen Teilen konz. Salzsäure und Wasser) zu, läßt abkühlen und schüttelt mit 20 *ccm* Petroläther. Nach kurzem Stehenlassen trennt sich die ätherische Schicht scharf von der vollkommen klaren wäßrig-alkoholischen Lösung, in der das aus dem Lecithin abgespaltene Cholin enthalten ist. Diese Grenzlinie wird durch Zusatz von Wasser z. B. auf 60 *ccm* eingestellt. Mit einer 50 *ccm*-Pipette wird unter der ätherischen Schicht die wässrige Lösung ausgesaugt und in den Kjeldahlkolben gebracht, der zu der Apparatur gehört.

Die Apparatur besteht aus einem runden Kolben, in dem Wasserdampf entwickelt wird. Dieser Dampf wird in den Kjeldahlkolben geleitet, in dem sich die zu untersuchende Cholinlösung samt 25 *ccm* Kjeldahllauge befindet. Die Dämpfe gelangen durch einen Tropfenfänger in einen absteigenden Kühler, das Destillat wird in einer Porzellanschale von 200 *ccm* Inhalt aufgefangen, die 5 *ccm* 1%iger Salzsäure enthält. Während des Einleitens von Dampf wird der Kolben durch eine mittlere Flamme erhitzt, sodaß das Flüssigkeitsvolumen konstant bleibt oder etwas abnimmt.

Zuerst geht der Alkohol in die Vorlage über. Nach 5—10 Minuten

starken Siedens, nachdem man etwa 25 *ccm* Destillat, d. h. die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert hat, fängt man an, Permanganat zuzusetzen. Zu diesem Zweck ist am Dampfeinleitungsrohr eine Röhre angeschmolzen, die einen Gummistopfen mit graduiertem Hahntrichter trägt. Anfangs geschieht das Zutropfen langsam, dann wird es allmählich beschleunigt, sodaß je Sekunde ein Tropfen fällt. Die Destillation und der Permanganatzusatz sind zu beendigen, sobald die durch ausgefallenen Braunstein rein braun gefärbte Flüssigkeit eine schmutziggrüne Farbe annimmt und dieselbe ohne Permanganatzusatz einige Minuten beibehält. Die Menge des zuzusetzenden Permanganats wechselt mit der Menge der in der Lösung vorhandenen oxydierbaren Substanzen, hauptsächlich des Glycerins. So wurden z. B. bei Verarbeitung von $^1/_5$ des Eidotters mit etwa 1 *g* Rohfett 25 *ccm* einer 3%igen Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Ist weniger Fett vorhanden, so verwendet man eine schwächere Permanganatlösung. Indessen spielt ein Permanganatüberschuß keine Rolle.

Das saubere Destillat, welches Ammoniumsalze und Trimethylamin enthält, wird nun auf dem Wasserbad zur Trockne oder auf ein geringes Volumen eingedampft. Zur Abtrennung und quantitativen Bestimmung des Trimethylamins wird ein Apparat gebraucht, der aus zwei Cylindern besteht. Durch ein Trichterrohr füllt man den ersten Cylinder mit 5 *ccm* Kjeldahllauge, einigen Tropfen Phenolphthalein und etwas Amylalkohol (iso-, reinst für analytische Zwecke, Kahlbaum) zur Verhinderung des Schäumens. Der Rückstand des Destillats wird mit Formaldehydlösung (35% D. A. B. 6) aufgenommen und ebenfalls in den Cylinder gebracht. Die Porzellanschale wird noch zweimal mit Formaldehyd nachgespült, sodaß im ganzen 20 *ccm* Formaldehydlösung verbraucht werden. Man vermeide es, die saure Formaldehydlösung direkt in den Cylinder zu schütten, weil dann die an der Glaswand haftenden Tröpfchen von Ameisensäure abdestilliert würden. Der zweite Cylinder wird mit 20 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung gefüllt. Beide Cylinder des Apparates kommunizieren mittels eines Verbindungsrohres, das eine Glaskugel hat. Die letztere wird mit Watte lose ausgestopft, welche das Übergehen von flüssigen Teilchen verhindert. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe wird zuerst ein schwacher, dann ein starker Luftstrom durch das System durchgelassen. Innerhalb 1 Stunde ist das Trimethylamin quantitativ in die mit 0,02 n-Schwefelsäure beschickte Vorlage übergegangen; dann wird der Inhalt der Vorlage mit 0,02 n-Trimethylamin-Lösung titriert. Die Vorlage darf nicht längere Zeit stehenbleiben. Es könnte dann der mitübergegangene Formaldehyd Ameisensäure bilden und so zu einem Titrationsfehler führen. Titriert wird mit Trimethylamin und Phenolphthalein, weil dabei der Umschlag bei einer Reaktion auftritt, bei der Ammoniak in Gegenwart des übergegangenen Formaldehyds nicht mittitriert wird. Man hat dabei eine weitere Sicherheit, daß nur Trimethylamin, d. h. Lecithin-N zur Titration kommt.

Die Lecithinbestimmung in Fetten führt E. Foyn[1]) in folgender Weise durch:

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 465 (1931).

5 *g* Fettsubstanz werden zu 30 *ccm* rauchender Salpetersäure zugetropft und ½ Stunde im Wasserbad erhitzt. Die Salpetersäure wird verjagt und der Rückstand mit 6 *ccm* 10%iger Salpetersäure aufgenommen, dann in Eis abgekühlt. Nachher wird filtriert, dabei mit Wasser nachgespült. Das Filtrat samt Waschwasser wird auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 *ccm* eingedampft und mit 30 *ccm* Molybdatlösung gefällt. Jetzt wird 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wird im Goochtiegel der Reihe nach ausgewaschen: mit einer Lösung von 5% Ammonnitrat in 1%iger Salpetersäure. mit 60%igem Alkohol, mit 90%igem Alkohol und mit Äther. Dann wird er bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnung: Das Niederschlagsgewicht wird mit 0,4287 multipliziert, wobei für Lecithin die Formel $C_{44}H_{86}NPO_9$, für Molybdat die Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ zugrunde liegt.

III. Quantitative Bestimmung des Cholins. Die von W. Roman[1]) beschriebene Methode beruht auf der Fällung des Cholins mit Jod als Cholinperjodid und nachheriger titrimetrischer Bestimmung des Jods mit Natriumthiosulfat. Auf diese Weise lassen sich nach Roman Cholinmengen von 5 *g* bis zu 5 *mg* mit einer Fehlerbreite von ± 5% bestimmen.

Das Fällungsreagens: Dieses Reagens enthält 157 *g* Jod und 200 *g* Kaliumjodid in 1 Liter. Man erhält es durch Auflösung von 3 *g* reinem Jod in 100 *ccm* n-Jodlösung. In einer verschlossenen Flasche kann es beliebig lange aufbewahrt werden.

Ausführung der Cholinbestimmung. Die Lösung, in der das Cholin zu bestimmen sei. muß neutral oder schwach sauer sein. 1 *ccm* dieser Lösung wird in einem spitz auslaufenden Zentrifugenglas oder in einem Zentrifugenglas nach Pincussen mit eingeschliffenem Stopfen mit 0,3 *ccm* des Fällungsreagenses versetzt. Es bildet sich dabei ein brauner wolkiger Niederschlag. Man zentrifugiert dann scharf 10 Minuten lang bei etwa 3000 Umdrehungen. Es setzen sich dann am Boden des Zentrifugenglases feine grünlich schwarze Krystalle ab. Dieser Niederschlag kann vor dem Waschen ziemlich lange stehenbleiben. Sobald man aber anfängt zu waschen, müssen die nun folgenden Operationen sehr rasch ausgeführt werden, um mögliche Verluste durch Verdampfen zu vermeiden.

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird vorsichtig abgegossen und durch 5 *ccm* kaltes, destilliertes Wasser (0 bis — 1°) ersetzt. Dieses Waschen wird so lange wiederholt, bis das Waschwasser farblos ist. Da aber beim Waschen etwas von dem Niederschlag weggespült werden kann, ist es ratsam, ein kleines Asbestfilter mit Glasstückchen vorzuschalten, das auf einer Saugflasche steht. Die letztere wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Durch dieses Filter wird jedesmal das Waschwasser abgesaugt. Nach dem Auswaschen des Niederschlags schüttet man in das Zentrifugenglas 1—2 *ccm* Chloroform. Da sich auf dem Filter auch ein kleiner Teil des Cholinniederschlags befindet, muß dieser auch noch einigemal gewaschen werden. Dann wird das Filter mit 1 *ccm* Chloroformlösung übergossen; nach Aufsetzen des Filter-

[1]) Biochem. Ztschrft. **219**, 218 (1930).

röhrchens auf eine neue Waschflasche wird der Niederschlag unter langsamem Saugen in dieselbe hineingelöst. Sollte sich in dem 1 *ccm* Chloroform noch nicht alles gelöst haben, muß die Prozedur so lange wiederholt werden, bis das Chloroform ganz farblos abfließt. Ist die Cholinmenge klein, so kann man im gleichen Zentrifugenglas titrieren. Bei einer größeren Cholinmenge schüttet man die aus dem Zentrifugenglas, sowie aus dem Filter gewonnene Chloroformlösung in einen Meßkolben von etwa 25 *ccm* Inhalt. Diese Lösung titriert man mit einer 0,01 n- oder 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung unter öfterem Schütteln, bis die Chloroformlösung farblos erscheint. Nach jeder Thiosulfatzugabe muß kräftig geschüttelt werden.

Berechnung. 1 Molekül Cholin bindet 9 Atome Jod. Das Molekulargewicht des Cholins ist 120,12. Das Atomgewicht des Jods ist 126,92. Folglich entsprechen 120,12 *g* Cholin $9 \times 126{,}92$ *g* Jod oder 126,92 *g* Jod $120{,}12 : 9 = 13{,}35$ *g* Cholin.

1 *ccm* einer 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 1 *ccm* einer 0,01 n-Jodlösung = 1,269 *mg* Jod oder 0,1335 *mg* Cholin. 1 *ccm* der 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht also 133,5 γ Cholin und 1 *ccm* der 0,001 n-Natriumthiosulfatlösung 13,4 γ Cholin.

Auf dem gleichen Prinzip beruht die von H. Bohn[1]) vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung des Cholins im Blut.

100 *ccm* Citratblut werden mit der 4fachen Menge absoluten Alkohols versetzt, kurz geschüttelt und 12 Stunden im Eisschrank belassen. Dann wird unter Benutzung der Saugflasche abfiltriert und der Niederschlag mit absolutem Alkohol mehrmals ausgewaschen. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad abdestilliert und das Filtrat bis zur Sirupdicke eingeengt. Dann wird es mehrmals in Wasser aufgelöst und wieder abgedampft. Der alkoholfreie Rückstand wird mit Wasser auf 300 *ccm* aufgefüllt und gegen 2,5 *l* Wasser 12—24 Stunden lang erschöpfend dialysiert, wobei das Außenwasser gewechselt wird. Die vereinigten Dialysate werden eingeengt, durch Watte und Gaze filtriert und neutralisiert. Dann gibt man ½ *ccm* Jodjodkaliumlösung nach Stanék zu. Beim Stehenlassen über Nacht bildet sich ein schwarzgrüner krystallisierter Niederschlag. Diese Perjodidkrystalle werden über Asbest im Goochtiegel abfiltriert. Der Niederschlag wird mit eisgekühltem Wasser gewaschen, dann wird der Niederschlag samt Asbest in einem 250 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 4—5 Tropfen Kupfersulfatlösung + Kaliumsulfat vorsichtig verascht. Die noch hängengebliebenen Asbestteilchen werden mit ½ *ccm* Schwefelsäure nochmals verascht. Die ganz trockne Asche wird in 50 *ccm* Wasser gelöst und im Mikrodestillationsapparat von Bang mit 33%iger Natronlauge unter Vorlage von 4 *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure destilliert. Dann wird mit 0,01 n-Natronlauge zurücktitriert.

Sehr vorteilhaft ist die Fällung des Cholins mit Goldchlorid, die von L. Pincussen[2]) näher beschrieben wird.

Zu 35 *ccm* Cholinlösung, die 0,06 *mg* Cholin in 100 *ccm* enthält, werden

[1]) Ztschrft. f. klin. Med. **119**, 140 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **234**, 484 (1931).

2—3 Tropfen einer 1%igen Goldchloridlösung hinzugefügt. Dann wird die Lösung in einem besonderen Apparat (s. Original), im Wasserbad bei 25—30° und im Vakuum von 2—5 *mm* eingedampft. Jetzt unterbricht man das Vakuum, löst das Zentrifugenglas vorsichtig vom Schliff und wäscht die Glaswände mit einigen Tropfen von mit Salzsäure angesäuertem destillierten Wasser ab, sodaß sich im Zentrifugenglas etwa 1 *ccm* bildet. Dann gibt man dazu 0,3 *ccm* Jodjodkaliumlösung, läßt einige Stunden stehen, zentrifugiert scharf ab und entfernt die überstehende Jodlösung. Der Niederschlag wird mit kleinen Mengen kalten Wassers (—1°) mehrmals ausgewaschen. Dabei geht das überschüssige Goldchlorid in Lösung. Der Niederschlag wird in Chloroform gelöst und mit Thiosulfat titriert.

IV. Quantitative Bestimmung des Lipoidphosphors. Über die Bestimmung der organischen Phosphorverbindungen im Blut. Die Phosphorsäure gehört zu den wichtigsten biogenen Verbindungen. Alle drei Nährstoffgruppen, die Kohlenhydrate, die Fette, die Eiweißkörper vermögen die Phosphorsäure in verschiedener Art zu binden. Deshalb ist auch die Zahl der im Blut vorkommenden organischen Phosphorsäureverbindungen sehr groß. Eine rationelle Gruppierung derselben ist zur Zeit noch nicht gut durchführbar. Sie werden vielmehr nach dem Vorschlag von W. R. Bloor[1]) auf Grund ihrer Löslichkeit in Säuren in zwei Gruppen eingeteilt: die einen Phosphorsäureverbindungen sind in verdünnten Säuren löslich und werden daher bei der Säurefällung der Eiweißstoffe des Blutes nicht mitgefällt. Die anderen sind säureunlöslich und werden daher bei der Säurefällung der Proteine mitgefällt. Es sind bis jetzt fünf organische, säurelösliche Phosphorverbindungen im Blut nachgewiesen worden:

1. Phosphagen = Kreatinphosphorsäure.
2. „Pyrophosphat" = Adenylpyrophosphorsäure.
3. Glycosemonophosphorsäure = „Robinsonester".
4. Hexosediphosphorsäure (früher Embdens Lactacidogen).
5. Glycerophosphat = Diphosphorglycerinsäure.

Zu bemerken ist ferner, daß das im Blut vorkommende anorganische Phosphat (PO_4-Ion) ebenfalls säurelöslich ist.

Die wichtigsten säureunlöslichen P-Verbindungen sind: Phosphatide (Kephalin, Sphingomyelin), Lecithine und z. T. phosphorhaltige Eiweißkörper.

Über die getrennte Bestimmung der einzelnen Phosphorsäureverbindungen macht Ch. Romskov[2]) folgende Angaben.

Erforderliche Lösungen: 1. 10 n-Schwefelsäure (450 *ccm* konz. Schwefelsäure zu 1300 *ccm* Wasser).

2. Molybdatlösung 2; 2,5%ige Lösung von Ammoniummolybdat in 3 n-Schwefelsäure (25 *g* Ammoniummolybdat, 300 *ccm* 10 n-Schwefelsäure mit Wasser auf 1 Liter gebracht).

3. Molybdatlösung 1; 2,5%ige Lösung von Ammoniummolybdat in 5 n-Schwefelsäure (25 *g* Ammoniummolybdat, 500 *ccm* 10 n-Schwefelsäure mit Wasser auf 1 Liter gebracht).

[1]) Journ. of Biol. Chem. **36**, 49 (1918); vergl. diese Ztschrft. **78**, 94 (1929). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **210**, 67 (1932).

4. Standard-Phosphatlösung $^1/_{15}$ m-Lösung von Kaliumphosphat (primär) von Kahlbaum. 10 *ccm* dieser Lösung werden auf 1000 *ccm* aufgefüllt, 1 *ccm* dieser Lösung entspricht dann 0,0206 *mg* P.

5. Aminonaphtholsulfosäure (0,25%ige Lösung).

Reinigung der käuflichen Aminonaphtholsulfosäure: 1-2-4-Aminonaphtholsulfosäure, im Handel als Entwickler Eikonogen (Agfa). Man erhitzt 1 Liter Wasser auf 90°, löst darin 150 *g* Natriumbisulfit, 10 *g* Natriumsulfit, krystallisiert, und gibt unter Umschütteln 15 *g* Eikonogen hinzu. Die heiße Lösung wird durch ein Faltenfilter filtriert, unter der Wasserleitung abgekühlt und mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Der ausfallende Niederschlag (wenn kein Niederschlag erscheint, mit dem Glasstab reiben) wird auf der Nutsche abgesaugt, mit 300 *ccm* kaltem Wasser, dann mit Alkohol (95%ig) gewaschen und im Dunkeln zum Trocknen aufbewahrt.

Darstellung der 0,25%igen Aminonaphtholsulfosäurelösung: 0,5 *g* des lufttrocknen, schneeweißen Pulvers werden in 195 *ccm* 15%iger Natriumbisulfitlösung (Lösung vor Gebrauch 2—3 Tage stehenlassen, dann filtrieren) suspendiert und mit 5 *ccm* 20%iger Natriumbisulfitlösung versetzt (200 *g* Natriumbisulfit, krystallisiert, in 380 *ccm* Wasser gelöst). Sollte die Sulfosäure nicht vollkommen in Lösung gehen, setzt man bis zur völligen Lösung tropfenweise Natriumsulfitlösung hinzu. Die fertige Lösung wird filtriert und in einer braunen Flasche verschlossen aufbewahrt. Die Lösung ist vollkommen klar und ganz schwach gelblich gefärbt. Die Lösung muß alle 2—3 Tage frisch bereitet werden.

I. Blutentnahme und Enteiweißung. 10—12 *ccm* Blut, durch Venenpunktion oder beim Kaninchen durch Herzpunktion gewonnen, läßt man unter starkem Schütteln in ein Glas mit etwa 20 *mg* Natriumoxalat fließen. 10 *ccm* dieses Oxalatbluts werden langsam unter dauerndem Schütteln zu 40 *ccm* 7%iger Trichloressigsäure gegeben und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 15—30 Minuten wird durch ein trocknes Filter filtriert und das klare Filtrat nach folgenden Methoden verarbeitet:

II. Bestimmung des anorganischen Phosphats: 10 *ccm* des Trichloressigsäurefiltrats werden in einen 25 *ccm*-Meßkolben pipettiert, mit 5 *ccm* der Molybdatlösung 2, dann mit 1 *ccm* der Aminonaphtholsulfosäurelösung versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Kolben wird dann im Wasserbad bei 37° genau 5 Minuten lang erwärmt; dann kühlt man in kaltem Wasser ab und nimmt die colorimetrische Phosphorbestimmung vor.

III. Bestimmung des gesamten Phosphats und des gesamten säurelöslichen Phosphats. 1 *ccm* Oxalatblut, bezw. 2 *ccm* Trichloressigsäurefiltrat werden in einem 100 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 5 *ccm* 10 n-Schwefelsäure versetzt, und nach Zugabe einer Glasperle vorsichtig bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt. Nun wird tropfenweise konz. Salpetersäure hinzugegeben, wieder erhitzt und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis der Kolbeninhalt auch bei dauerndem Erhitzen farblos bleibt. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man weiter, um die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben, bis zum Auftreten reinweißer

Dämpfe und spült nach dem Erkalten den Kolbeninhalt vom Oxalatblut in einen 100 *ccm*-Meßkolben, vom Trichloressigsäurefiltrat in einen 50 *ccm*-Meßkolben. Man gibt zu jedem Kolben 1—2 Tropfen Paranitrophenol und soviel konz. Ammoniak, bis die Lösung eben gelb gefärbt ist. Dann gibt man in den Oxalatblutkolben 20 *ccm* Molybdatlösung 2, 4 *ccm* Aminonaphtholsulfosäurelösung, füllt zur Marke auf und behandelt, wie unter „II" angegeben. Zum veraschten Filtrat fügt man 10 *ccm* Molybdatlösung 2 und 2 *ccm* Aminonaphtholsulfosäurelösung und behandelt ebenso.

IV. Hydrolyse der Phosphorsäureester: Die Spaltung der organischen Phosphorsäureester wird in der ursprünglich von Lohmann für den Muskel angegebenen Form ausgeführt. In Reagensgläsern aus Jenaer Glas werden 2 *ccm* 2 n-Salzsäure mit 2 *ccm* des Trichloressigsäurefiltrats versetzt. Die Röhrchen werden vor einem Gebläse zugeschmolzen. Bei Doppelbestimmungen braucht man von jeder Blutprobe mindestens acht Röhrchen. Die verschiedenen Proben werden dann in einer Wasserbadkanone bei 100° erhitzt; nach 7, 30, 60, 180 Minuten werden die Röhrchen herausgenommen und sofort in kaltes Wasser gestellt. Nun wird die colorimetrische Phosphorbestimmung ausgeführt. Aus der Differenz zwischen den Werten ergibt sich der Phosphatgehalt der einzelnen Fraktionen. Bei diesem Verfahren fällt das sog. Phosphagen in die anorganische Fraktion, da es schon bei Zimmertemperatur zerlegt wird. Die Differenz zwischen dem anorganischen Phosphat und dem 7 Minuten-Hydrolysewert, die sog. 7 Minuten-Fraktion, entspricht zur Hauptsache dem Pyrophosphat, die Differenz zwischen 7 Minuten-Hydrolysewert und 3 Stunden-Hydrolysewert den Hexoseestern der Phosphorsäure, während das sog. Glycerophosphat sich aus der Differenz zwischen 3 Stunden-Hydrolysewert und dem gesamten säurelöslichen Phosphat des Blutes ergibt.

Als Colorimeter wurde das Stufenphotometer benutzt. Dabei zeigte sich, daß die benutzten Lösungen im grünen oder roten Spektralgebiet die größte Lichtabsorption hatten. Deshalb wurden für die Messungen das Grünfilter L 2 und das Rotfilter L 1 benutzt. Durch Änderung der Schichtdicke wird erreicht, daß die Ablesungen an der Trommel stets zwischen 10 und 50 fallen.

Ermittlung der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Spektralgebiete an Phosphatlösungen bekannter Konzentration. Da bei der Bestimmung des organischen Phosphats, des hydrolysierbaren Phosphats und des gesamten und des gesamten säurelöslichen Phosphats verschieden zusammengesetzte Lösungen vorliegen, muß man die Extinktionskoeffizienten dieser Lösungen mit bekanntem Phosphatgehalt ermitteln.

a) Vergleichslösung für anorganisches Phosphat: In einen 25 *ccm*-Meßkolben füllt man 8 *ccm* 7%ige Trichloressigsäure, 4 *ccm* Standardphosphatlösung, 5 *ccm* Molybdatlösung 2 und 1 *ccm* Sulfosäurelösung ein, ergänzt mit Wasser bis zur Marke, erhitzt im Wasserbad von 37° 5 Minuten lang, kühlt ab und colorimetriert.

b) Vergleichslösung für Gesamtphosphat und für das gesamte säurelösliche Phosphat: In einem 25 *ccm*-Meßkolben werden 4 *ccm* Standardphosphatlösung mit 5 *ccm* Molybdatlösung 2 und 1 *ccm* Sulfosäurelösung versetzt und wie oben behandelt.

c) Vergleichslösung für hydrolysierbares Phosphat: In einem 25 *ccm*-Meßkolben werden 2 *ccm* 2 n-Salzsäure mit 4 *ccm* Standardphosphatlösung, 5 *ccm* Molybdatlösung 2 und 1 *ccm* Sulfosäurelösung versetzt und wie bekannt behandelt.

Nach A. Karssen und C. R. van Wering[1]) sind bei der Ausführung der Lipoidphosphorbestimmung im Blut folgende Punkte maßgebend: 1. ein optimales Mischungsverhältnis der einzelnen Reagenzien; 2. eine sorgfältige Überwachung des Erwärmens und Eindampfens und 3. eine besonders genaue Abmessung der Lösungen. Bei Ausschaltung dieser Fehlerquellen gibt die zuerst von J. C. Whitehorn[2]) ausgearbeitete, von Marsman[3]) modifizierte Methode brauchbare Resultate. Die Arbeitsweise ist nach Karssen und van Wering folgende:

Notwendige Reagenzien. 1. 4,386 *g* getrocknetes primäres Kaliumphosphat Merck, unter Zusatz von 20 *ccm* konz. Schwefelsäure in 1 Liter Wasser gelöst. Für die Analyse wird diese Lösung noch 100fach verdünnt. 1 *ccm* Lösung enthält dann 0,01 *mg* P.

2. Molybdänreagens. (50 *g* Ammoniummolybdat Merck, 950 *ccm* 2 n-Schwefelsäure).

3. Sulfitlösung. (20 *g* Natrium sulfurosum kryst. Merck, 80 *g* dest. Wasser).

4. Hydrochinonlösung. (1 *g* Hydrochinon Merck, unter Zusatz von 2—4 Tropfen konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst).

Ausführung der Bestimmung. In einen 50 *ccm*-Meßkolben gibt man etwa 40 *ccm* eines Alkohol-Äthergemisches (3:1) und fügt tropfenweise unter beständigem Umschwenken 2,5 *ccm* Blut dazu. Das Ganze wird in einem Wasserbad bis zum Kochen erhitzt, dann abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und abfiltriert. Aus dem Filtrat werden zwei Portionen von je 10 *ccm* in weite Jenaer Reagensgläser abpipettiert und in einem besonderen Wasserbad (s. Original) trockengedampft. Nach Abkühlung fügt man zwei Glasperlen, 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 3 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd (phosphorfrei, 30%ig) hinzu, erwärmt einige Zeit im Wasserbad und erhitzt über einem Mikrobrenner bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Als Vergleichslösung nimmt man 5 *ccm* Phosphatlösung, 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 4 *ccm* destilliertes Wasser. Mit automatischen Pipetten (im Original beschrieben) werden nun hinzugefügt 2 *ccm* Molybdänreagens, 6 *ccm* Sulfitlösung und 1 *ccm* Hydrochinonlösung. Nun erhitzt man die Reagensgläser 30 Minuten im Wasserbad und führt den Inhalt nach Abkühlen an der Luft quantitativ in ein kalibriertes Reagensglas über und füllt auf 20 *ccm* auf. Es wird im Dunkeln colorimetriert. In das linke Colorimetergefäß wird eine der

[1]) Biochem. Ztschrft. **253**, 427 (1932). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **62**, 133 (1924). — [3]) Acta Brevia Neerlandica **2**, 222 (1932).

Vergleichslösungen gebracht. Die Schichtdicke wird auf eine bestimmte Größe festgesetzt. In das rechte Gefäß werden nun der Reihe nach alle Lösungen gebracht. Für jede Lösung werden fünf Ablesungen gemacht, abwechselnd ausgehend von dunklerer und hellerer Farbe.

V. Quantitative Bestimmung des Fettes. a) Fettbestimmung in Organen. Quantitative Bestimmung kleiner Fettmengen nach P. Kimmelstiel und H. Becker[1]).

Von der üblichen Methode der Fettbestimmung nach M. Kumagawa und K. Suto[2]) unterscheidet sich das vorliegende Verfahren durch folgendes. Das Verseifungsgemisch wird nicht zuerst mit Äther und dann mit Petroläther, sondern von vornherein mit Petroläther extrahiert. Dadurch lassen sich die Fettsäuren in größerer Reinheit gewinnen. Die Ermittlung der Fettsäuremenge erfolgt nicht auf gravimetrischem, sondern auf titrimetrischem Weg.

Fettbestimmung in kleinen Organmengen. Das zu untersuchende Organpulver oder frisches Organ wird in einem 50 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stöpsel eingewogen und mit 10 *ccm* frisch bereiteter 25%iger Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken erhitzt, wobei sich das Material auflöst. Noch warm wird die Lösung in einen langen birnförmig ausgezogenen Schütteltrichter gebracht, in dem bereits 6 *g* Kochsalz vorgelegt waren; man spült mit kochendem Wasser (destilliert) aus einer Spritzflasche in dünnem Strahl nach. Die Gesamtmenge des Spülwassers darf höchstens 5 *ccm* betragen. Dann kühlt man unter der Wasserleitung ab, setzt zuerst 4 *ccm* 25%ige Salzsäure zu, schwenkt um, kühlt nochmals ab, setzt weitere 3 *ccm* 25%ige Salzsäure zu und mischt gut durch. Jetzt wird nochmals gut abgekühlt, der Inhalt des Trichters mit 30 *ccm* Petroläther (Siedepunkt 30—50°) überschichtet und 100—200mal kräftig geschüttelt. Man läßt gut absitzen. Dann wird der wäßrige Teil durch den Hahn in den ursprünglichen Erlenmeyerkolben scharf abgelassen und der Petroläther von oben in einen 150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben abgegossen. Der wäßrige Teil wird nun wieder in den Trichter zurückgegossen und wie vorhin 2mal mit je 10 *ccm* Petroläther kräftig ausgeschüttelt. Die gesammelten Petrolätherauszüge läßt man über Nacht absitzen und filtriert sie direkt durch den von Kumagawa und Suto angegebenen Filtriertrichter mit Asbesteinlage in einen Erlenmeyerkolben von 150 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel. Dann wird der Kolben im elektrischen Ofen bei 50° über Nacht gelassen, bis der Petroläther verdunstet und der Kolben trocken ist. Die so gewonnenen Fettsäuren stellen einen weißen krystallinischen Hauch dar, der sich am Boden und der Wand des Kolbens abgesetzt hat. Jetzt erfolgt die quantitative Messung derselben, die mit Hilfe eines besonderen Oxydationsgemisches geschieht.

Herstellung des Oxydationsgemisches. 5,16 *g* fein gepulvertes Kaliumdichromat werden zusammen mit 2,5 *g* Silbersulfat, chemisch rein,

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **209**, 166 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **8**, 212 (1908); vergl. diese Ztschrft. **47**, 722 (1908).

in 60 *ccm* destilliertem Wasser gelöst. Es entsteht dabei ein Niederschlag von Silberchromat. Zu diesem Gemisch läßt man in Abständen vorsichtig und unter guter Kühlung 250 *ccm* konz. Schwefelsäure (chemisch rein) zufließen. Man reguliert die Reaktionswärme so, daß etwa ausgefallene Chromsäure wieder in Lösung gehen kann.

Quantitative Messung der gewonnenen Fettsäuren. 9—10 *ccm* obigen Oxydationsgemisches werden direkt in den Kolben mit den Fettsäuren eingewogen. Gleichzeitig wird in einem zweiten Kolben mit der gleichen Menge ein Leerversuch gemacht. Beide Kolben werden auf dem siedenden Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Nun kühlt man die Kolben gut ab, verdünnt mit 50 *ccm* destilliertem Wasser, kühlt wieder ab, setzt 10 *ccm* 10%ige Jodkaliumlösung mit einigen Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

Die für den Leerversuch verbrauchte Thiosulfatlösung dient zur Berechnung der theoretischen Menge Thiosulfatlösung für das mit den Fettsäuren eingewogene unverbrauchte Oxydationsgemisch. Die Differenz zwischen dieser ermittelten Zahl und dem Verbrauch an Thiosulfatlösung für die Titration nach der Verbrennung der Fettsäuren stellt das Äquivalent an 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung für die zu ermittelnde Menge von Fettsäuren dar. Da für 1 *mg* Fettsäure zur vollständigen Verbrennung 3,6 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung erforderlich sind, kann dann die absolute Menge an Fettsäuren berechnet werden.

b) Fettbestimmung im Blut nach O. Mühlbock und C. Kaufmann[1]). Erforderliche Reagenzien: 1. 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. 2. n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung. 3. 1%ige Stärkelösung. 4. 10%ige Jodkaliumlösung. 5. Silberbichromatschwefelsäure. (5 *g* Silbernitrat werden in 25 *ccm* Wasser gelöst; eine Lösung von 5 *g* Kaliumbichromat in 50 *ccm* Wasser wird dazugefügt. Der Niederschlag von Silberbichromat wird 5mal mit Wasser ausgewaschen und in 500 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst). 6. Petroläther. (Die Fraktion, die unter 50° siedet, wird mit konz. Schwefelsäure gewaschen und redestilliert). 7. Alkohol-Äthergemisch. (Drei Teile 96%iger Alkohol und ein Teil Äther werden zur Entfernung von Spuren nichtflüchtiger organischer Substanzen redestilliert). 8. Natriumäthylat (annähernd n-Lösung). (2—3 *g* Natrium werden in 100 *ccm* absolutem Alkohol unter Eiskühlung gelöst. Diese Lösung muß kühl und im Dunkeln aufbewahrt werden. Bei stärkerer Färbung darf das Reagens nicht gebraucht werden).

Hauptbedingung für das Gelingen der exakten Oxydation ist eine konstante Temperatur von 124°. Zur Oxydation benutzt man Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen. Die Kolben werden vor dem Gebrauch für 12 Stunden in Bichromatschwefelsäure gelegt, dann mit 10 *ccm* Bichromatschwefelsäure 1 Stunde lang im elektrischen Ofen bei 124° erhitzt, mit destilliertem Wasser gespült, im Trockenschrank getrocknet und verschlossen aufbewahrt.

[1]) Klin. Wochenschrft. **10**, 1128 (1931).

Ausführung der Methode. In einen Meßkolben von 50 *ccm* Inhalt gibt man etwa 40 *ccm* der Alkohol-Äthermischung und fügt tropfenweise unter beständigem Umschütteln 2 *ccm* Serum hinzu. Das Ganze bleibt 24 Stunden stehen; dann füllt man auf 50 *ccm* auf und filtriert durch ein Faltenfilter.

In einen kleinen Philippsbecher mit 4 *ccm* klarer Natriumäthylatlösung gibt man 40 *ccm* des Alkohol-Ätherextraktes und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Zuletzt wird der Alkohol durch einen Luftstrom mittels der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Kolbeninhalt wird mit 2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:3) angesäuert und 1 Minute auf dem elektrischen Sandbad erhitzt. Dann setzt man 10 *ccm* Petroläther hinzu, läßt unter vorsichtigem Umschwenken 2—3 Minuten weiter leicht sieden und gießt den Petroläther von dem wäßrigen Rückstand in eine 25 *ccm*-Meßflasche ab. Erwärmung und Extraktion werden einigemal mit je 5 *ccm* Petroläther wiederholt. Dann wird die Meßflasche abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und gut verschlossen.

10 *ccm* des Petrolätherextraktes werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 5 *ccm* 96%igem Alkohol und 1 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Digitoninlösung (Digitonin kryst. Merck) versetzt und wieder auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Zuletzt wird der Alkohol durch einen Luftstrom entfernt. Der Rückstand wird etwa 5mal mit Petroläther ausgelaugt. Diese Lösung wird in eine Reihe von Oxydationskolben filtriert, wobei das Filter gut nachgewaschen wird.

Der Petroläther im Oxydationskolben wird so lange abgedampft, bis kein Petroläthergeruch mehr vorhanden ist. Zuletzt wird noch an der Saugpumpe ein mäßiger Luftstrom 10 Minuten durch die Kolben gesaugt. Der Rückstand darf beim Abdampfen nicht überhitzt werden. Nun werden in jeden Kolben 3 *ccm* Kaliumbichromatlösung und 5 *ccm* Silberchromatschwefelsäure gegeben. Auf jeden Kolben werden die Glasstopfen seitlich locker aufgesetzt und die Kolben in den Ofen gesetzt. Sobald der Ofen die Temperatur von 124° erreicht hat, schüttelt man die Kolben um, setzt die Glasstopfen fest und läßt bei dieser Temperatur 20 Minuten stehen. Dann nimmt man die Kolben aus dem Ofen heraus, gibt in jeden 75 *ccm* Wasser, nachher 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und titriert mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Als Indikator wird gegen Ende der Titration 1 *ccm* Stärkelösung zugefügt. Der weiße Silberniederschlag kann unberücksichtigt bleiben.

Berechnung. Der Unterschied zwischen dem Titrationswert der Leerbestimmung und dem der Probe ergibt die Menge 0,1 n-Bichromatlösung, die von den Fettsäuren verbraucht worden ist.

Beispiel. Bestimmung im Serum: Verbrauch 9,7 *ccm* (35,90 *ccm* in der Leerbestimmung, 26,2 in der Probe), 0,1 n-Thiosulfatlösung, entsprechend 9,7 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung. Da 1 *mg* Fettsäureäquivalent 3,6 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung ist, so sind $9{,}7\ ccm = \frac{9{,}7}{3{,}6}\ mg$ Fettsäure $= 2{,}69\ mg$. Wenn man die entsprechenden Verdünnungen

berücksichtigt, so erhält man je 100 *ccm* Serum = 421 *mg* Fettsäuren. Bei Benutzung der in der Vorschrift angegebenen Mengen braucht man den Titrationswert nur mit dem Faktor = 43,4 zu multiplizieren. Z. B. titriert: 9,7 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 9,7 . 43,4 = 421 *mg* % Fettsäuren.

c) Fettbestimmung in der Milch nach G. Gianotti[1]). 11 *ccm* Milch werden im Gerberschen Butyrometer mit 5 *ccm* Fehlingscher Lösung vermischt, dazu wird 1 *ccm* einer Mischung aus 55 *ccm* Isobutylalkohol und 45 *ccm* Methylalkohol hinzugefügt. Das Meßgefäß wird mit Gummistopfen verschlossen, einige Sekunden geschüttelt und für 3 Minuten in ein auf 80° erwärmtes Wasserbad gestellt. Dann wird das Butyrometer nochmals geschüttelt und wieder für 3 Minuten ins Wasserbad gestellt. Jetzt gibt man zur Mischung 5 *ccm* kaltes Wasser unter Rühren zu, schüttelt auf, läßt sie weitere 15 Minuten im Wasserbad stehen, wonach die Höhe der Fettschicht abgelesen wird.

d) Fettbestimmung im Kot nach E. Glaser und O. Kahler[2]). 1,5 *g* Trockenkot werden in einem weithalsigen Kolben mit 5 *ccm* 20%iger wäßriger Kalilauge auf der Asbestplatte ½ Stunde gekocht. Damit die Lösung filtrierbar wird, gibt man durch das Steigrohr 15 *ccm* Alkohol hinzu. Nach Filtration wird der Rückstand noch zweimal mit je 15 *ccm* Alkohol heiß ausgezogen. Sämtliche Filtrate werden eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wird mit 6—7 *ccm* heißem Wasser aufgenommen und noch mit Wasser nachgespült. 10,5 *ccm* dieser Flüssigkeit gibt man in ein Gerbersches Butyrometerröhrchen, setzt tropfenweise 10,5 *ccm* Schwefelsäure und 0,05 *g* Kaliumchlorat hinzu. Nach Aufhören der Gasentwicklung fügt man noch 1 *ccm* mit Sudan gefärbten Amylalkohol hinzu und zentrifugiert; danach wird die dunkelrote Fettschicht abgelesen. Sollte das Ablesen schwierig sein, muß man das Röhrchen nochmals ins heiße Wasserbad stellen und nochmals zentrifugieren. Da bei der Butyrometerablesung das Gesamtfett in Fettsäuren vorliegt, werden die Teilstriche desselben auf Stearinsäure als Standardwert bezogen, wobei 100 Teilstriche = 1 *g* Stearinsäure sind, somit 1 Teilstrich = 0,01 *g* Stearinsäure oder 0,0104 *g* im entsprechenden Tristearinglycerid ausgedrückt.

Bei Verwendung von frischem Stuhl muß die 4fache Menge genommen werden. I. Abelin.

[1]) Clin. Vet. **54**, 360 (1931). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **191**. 187 (1930).

ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

VIERUNDNEUNZIGSTER BAND

NAMEN- UND SACHVERZEICHNIS

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1933

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Namen- und Sachverzeichnis

zum 94. Band.

Namenverzeichnis.

Abegg, R., Auerbach, Fr. und Koppel, I. Handbuch der anorganischen Chemie. 4. Band, 3. Abt., 2. Teil, A, Lieferung 2, 207.

Abraham, H. Untersuchungen über das Konstanthalten der Temperatur in einem größeren Raum 427.

Ackermann, K. L. Schnellmethode der Arsenbestimmung in Weißmetallen 44.

Aitken, H. A. A. Bestimmung kleiner Jodmengen in Butterfett 291.

Alberti, B. Nachweis von Solanin 439.

Alexander, E. siehe v. Hevesy, G.

Almasy, F. siehe Mohler, H.

Ambler, H. R. Bestimmung kleiner Mengen Methan in Gasgemischen 363. — Verbrennungspipette 363.

Ames, O. C. siehe Pagel, H. A.

Ammermann, Elfriede siehe van Royen, H. J.

Andreasen, A. H. M. Pipettierapparat zur Dispersoidanalyse 205.

Andrejew, N. N. Untersuchung der Oberflächengröße und Konzentration von kolloiden und andern dispersen Systemen 259.

Andrews, L. W. Titration des gesamten Jods in einer Lösung von Jod in Jodid 252.

Ansbacher, St., Remington, R. E. und Culp, F. B. Bestimmung des Kupfers in organischen Substanzen (Tier- und Pflanzenteilen) 366.

Anselmino, K. J. Bestimmung der Milchsäure im Blut 57.

Aronson, E. siehe Winterstein, A.

Arup, P. Jod- und Rhodanzahl irischer Butter 292.

Asada, T. Mikroanalyse von Gold mittels aktivierter Kohle 131.

Atack, F. W. Erkennung geringer Mengen Kobalt mit 1,2-Nitrosonaphthol 8.

Auerbach, Fr. siehe Abegg, R.

Babajewa, A. W. siehe Nikitina, E. A.

Baggesgaard-Rasmussen, H. Bestimmung von Nicotin im Tabak 64.

Bain, D. siehe Harland, J. S.

Bajtschikow, A. G. Bestimmung von Bromid in Gegenwart von Jodid und viel Chlorid 54.

Bak, A. siehe Kolthoff, J. M.

Bames, E. Lebensmittel-Lexikon 215.

Bancroft, W. D., Davis, H. L. und Farnham, E. C. Einfluß von Aluminium auf die Fällung des Sulfat-Ions mit Barium 49.

Barković, D. Qualitative Ermittlung des Antimons neben Zinn 44.

Barnitzke, E. Erfordernisse für eine richtige Probenahme zur Ermittlung des Durchschnittsgehaltes von Roherzen und des Aufbereitungserfolges 257.

Barrat. Spektralanalyse von Legierungen 198.

Barsch, H. Anwendung der Extraktionshülsenklammer für die Durchführung von Fettextraktionen 203. — Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee 301. — Siehe auch Rudolph, P.

Barta, L. siehe Bodnár, J.

Batscha, B. Nachweis des Kupfers auf trocknem Weg 44.

Bauer, E. Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester im Muskel 442.

Bavink, B. Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften, 5. Aufl. 193.

Beckel, A. Refraktometrische Bestimmung des Milchzuckers in Milch und Kakaoerzeugnissen 217. — Bestimmung des Chlors in Milch als Vorprobe auf Wässerung 219. — Röhrchen für die Fettanalyse 289.

Becker, H. siehe Kimmelstiel, P.

Behrens, W. U. Bestimmung des Kaliums als Kaliumkobaltinitrit 352.

Bencko, V. siehe Dubský, J. V.
Benedetti-Pichler, A. A. Modifikation der Rinmans Grün-Reaktion 112.
Benz, G. Nachweis und Bestimmung von Erdnußöl in Sesamöl 286.
Benz, H. siehe Mohler, H.
Berg, P. und Schmechel, S. Kontrolle des Wassergehaltes bei der Herstellung von Marmelade und Pflaumenmus 298.
Berg, R., Grimmer, W. und Müller, A. Trennung von Salicylsäure, Salicylaldehyd und Saligenin 58.
Bergier, M. siehe Pien, J.
Bergmann, Bestimmung des säurelöslichen Anteils in Aluminiumlegierungen 48.
Bernal, J. D. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Bernhard, A. und Drekter, I. J. Bestimmung des Cholesterins im Blut 445.
Bernhauer, K. Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten 279.
de Berredo Carneiro, E. Kaffeeinbestimmungen 302.
Berthold, R. Theorie und praktische Methoden der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen 344.
Bertrand, G. Bestimmung des Kaffeeins 302.
Bibikowa, V. siehe Kronmann, E.
Biehringer, J. Darstellung von 3,6-Tetramethyldiaminoxanthon 178.
Biltz, W. Reaktion auf Fluor 123.
Birckenbach, L. und Kellermann, K. Bestimmung der Pseudohalogene 334.
Bjerrum, N. Berechnung des Titrierexponenten 181.
Blair, M. G. siehe Pocock, L. A.
Bodinus, F. Untersuchung von Safranverfälschungen 59.
Bodnár, J. und Barta, L. Nicotinabnahme bei der Fermentation des Tabaks 66.
Bodnár, J., Nagy, L. und Dickmann, A. Untersuchung über die Ausscheidung des in den Organismus gelangten Nicotins durch Harn 12.
Böhm, J. siehe v. Hevesy, G.
Boehm, W. und Jorre, W. Bemusterung von zinkischen Weißlagermetallen 28.
Böttger, W. Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen 29.
Bohn, H. Quantitative Bestimmung des Cholins im Blut 456.
Bohrisch, P. Bestimmung von Erdnußöl in Sesamöl 286.
Bolliger, A. Die titrimetrische Bestimmung von Perchloraten. Ein Beitrag zur Mikroanalyse des Kaliums 403. — Nasse Veraschung von biologischem Material mit Perchlorsäure 403. — Siehe auch Day, E. M.
Bonamici, L. siehe Cuttica, V.
Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P. Grundlagen der Photochemie 195.
Bonilla, C. F. Geschwindigkeit der Auflösung von Eisen und Nickel durch Königswasser 30.
Borchers, H. Bestimmung des Goldes 213.
Bordeianu, C. V. Gehaltsbestimmung der Quecksilberoxycyanidpastillen 77.
Borodulin, M. W. Bestimmung des Schwefels in Brennstoffen 24.
Botschwar, A. M. und Potapowa, A. M. Bestimmung von Zinn in Lagermetallen 43.
Bougault, J. Indirekte gravimetrische Bestimmung des Chlors und Broms 53.
Bougault, J. und Cattelain, E. Indirekte gravimetrische Bestimmung des Chlors und Broms 53.
v. Boyen, E. siehe Lach, B.
Brandt, L. Verfahren zur Herstellung von Eisenoxyd zur Titrierstellung 235.
Brauer, K. Reaktion auf Milchsäure 57.
Brauer, K. und Reiß, H. Bestimmung der Härte in stark chloridhaltigen Wässern 295.
Brecher, C. siehe Vieböck, F.
Brennecke, R. siehe Dickens, P.
Breugnot, Yvonne siehe Delaby, R.
Bridges, R. W. und Lee, M. F. Bestimmung des Natriums im Aluminium 51.
Brintzinger, H. siehe Brintzinger, Johanna.
Brintzinger, H. und Jahn, E. Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse. I. Mitteilung: Die fällungsanalytische potentiometrische Titration

von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen, sowie einer Reihe von Metall-Ionen unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden 396.
Brintzinger, Johanna und Brintzinger, H. Ein neuer Weg des Nachweises von Barium, Strontium und Calcium im systematischen Gang der Analyse 166.
Brockington, S. F. siehe Larmour, R. K.
Brückner, K. Bestimmung kleiner Selenmengen in Schwefelkiesen 305.
Brunck, O. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums und seine Trennung von Magnesium 81. — Behandlung abfiltrierter Niederschläge 82.
Brunck, O. und Höltje, R. Anwendung der Ätznatronschmelze in der analytischen Chemie 340.
Brunton, D. Korngröße in Proben aus Erz von guter Mischung 257.
Buchanan, G. S. und Schryver, S. B. Colorimetrische Bestimmung von Zinn 73.
Buchner, G. Verhalten des Bienenwachses gegen Trichloräthylen bei gewöhnlicher Temperatur 159.
Budagjan, F. Nachweis von Schwefelwasserstoff in Fleischwaren 435.
Budgen, N. F. Bestimmung von Cadmium in Aluminiumlegierungen 46.
Bülow, B. Fr. siehe Lockemann, G.
Bunce, E. H. und Moitra, G. C. Verfälschung des indischen Kaffees 433.
Burton, D. und Robertshaw, G. F. Analyse sulfonierter Öle 146.
Buttenberg, P. Reaktionen zum Nachweis der Reinheit von Mandelöl 184.

Caley, E. R. Bestimmung des Natriums im Aluminium 51. — Anwendbarkeit der Magnesium-Uranylacetat-Fällung auf die Bestimmung sehr kleiner Natriummengen 351. — Siehe auch Furman, N. H.
Callan, T., Henderson, J. A. R. und Strafford, N. Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol 380.
Callendar, L. H. Bestimmung des Siliciums im Aluminium und in Silicium-Aluminium-Legierungen 49.
Campbell, F. H. Bestimmung der Ester in Branntweinen 374.
Campbell, W. H. siehe Guggenheim, E. A.
Mc Cance, R. A. und Shipp, H. L. Colorimetrische Bestimmung des Natriums 351.
Castiglioni, A. Über die Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen 96. — Farbreaktion von Galactose 97.
Cattelain, E. siehe Bougault, J.
Champetier, G. Bestimmung der Zusammensetzung von Additionsverbindungen der Cellulose 383.
Chapin, W. H. Herstellung von 1,2-Nitroso-naphthol 8.
Charles, E. Bestimmung der Verunreinigungen an Wasser, Ameisensäure und höheren Homologen im Eisessig 55.
Chatron. Mikrobestimmung von Sulfaten als Bariumsulfat auf nephelometrischem Weg 137.
Chirnoagá, E. Titration von Jod neben Jodid und Jodat 252.
Ciocalteu, V. siehe Folin, O.
Clarens, J. und Lacroix, J. Volumetrische Bestimmung von Aluminium 47.
Clark, W. M. Herstellung von Indikatorlösungen 91. — Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration sulfonierter Öle 149.
Clark, W. M. und Lubs, H. A. Herstellung von Pufferlösungen 91.
Cohn, R. Nachweis des Zinks als Zinkmercurirhodanid 409.
Colobraro, V. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 281.
Comment siehe Treadwell, F. P.
Contzen, J. Empfindlichkeit von Reagenzien zur Prüfung auf Phenol 370.
Cornea, Jeaneta siehe Velculescu, A. J.
Cornubert, R. Le Camphre et ses dérivés 279.
Coufalik, F. Bestimmung des Stickstoffs in Kohle und Koks 381.
Craig, A. Apparat zur qualitativen Prüfung auf Carbonate 30.
Cros, Fräulein siehe Mousseron, M.
Crossley, H. E. Anwendung von Selen als Katalysator bei der Kjeldahlmethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohle und Koks 381.
Crowley, Ch. F. Bestimmung des Proteins in der Milch 221.

Culp, F. B. siehe Ansbacher, St.
Cuny, L. Volumetrische Kupferbestimmung mit Hilfe der Reaktion von G. Spacu 45.
Cuttica, V. und Bonamici, L. Einfluß der Temperatur beim Lösen von Cersalzen oder -oxyden in n-Schwefelsäure 129.
Czyzewsky, B. Biuretreaktion von Mais 283.

Damm, H. siehe Richter, K.
Dangschat, Gerda siehe Fischer, Hermann O. L.
Daniel, L. Bestimmung der Ameisensäure 55.
Das-Gupta, H. N. Bestimmung von Arsen in organischen Verbindungen 366.
Davis, C. F. und Wise, M. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 281.
Davis, H. L. Titrimetrische Bestimmung der freien Säure und des Aluminiums in Aluminiumsalzlösungen 47. — Siehe auch Bancroft, W. D.
Davis, J. D. und Hanson, O. G. Wirkung von Fremdstoffen auf die Kokseigenschaften von Pittsburgh-Lagerkohle 381.
Day, E. M. und Bolliger, A. Bestimmung des Cholesterins im Blut 446.
Deau und Stark. Apparat zur Bestimmung des Wassers in sulfonierten Ölen 149.
Debye, P. Magnetismus 195.
Debye, P. und Menke, H. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Deckert, W. Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas) 38.
Deeney, J. J. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in organischen Mitteln 159.
Delaby, R. u. Breugnot, Yvonne. Schnellbestimmung der Acetylzahl von Fetten 292.
Delauney, E. Verwendung des Absorptionsvermögens monochromatischer Röntgenstrahlen 347.
Denis, W. und Reed, L. Nephelometrische Bestimmung von Sulfat 138.
Desvergnes, L. Übersicht über die Farbreaktionen organischer Nitroverbindungen mit Ammoniak und Kalilauge in Alkohol- und Acetonlösung 369.
Dexter, W. B. siehe Kraus, Ch. A.
Dickens, P. und Brennecke, R. Titrimetrische Bestimmung von Molybdat mit Blei- oder Quecksilber(1)-perchlorat 398.
Dickmann, A. siehe Bodnár, J.; Nagy, L.
Diehl, R. Messungen mit dem Absolutcolorimeter mit Hilfe von Graulösungen 171. — Herstellung von Graulösungen 173. — Siehe auch Thiel, A.
Dische, Z. und Laszlo, D. Bestimmung der Milchsäure im Blut 57.
Dittler, E. Gesteinsanalytisches Praktikum 207.
Dittler, E. und Hueber, H. Bestimmung kleiner und kleinster Wasser- und Kohlensäuremengen in Silicaten 1. — Methylrot als Indikator zur Titration des überschüssigen Bariumhydroxyds neben dem Carbonatniederschlag 1.
Dittler, R., Joos, G., Korschelt, E., Linck, G., Oltmanns, F. und Schaum, K. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Auflage, 3. Band 194.
Dodd, A. S. Verbesserungen des Gutzeitschen Arsennachweises 324, 330.
Dolgow, K. A. siehe Tananaeff, N. A.
Dominikiewicz, M. Anwendung von Benzidin zur Untersuchung von Mineralien 360.
Domontowitsch, M. siehe Ettisch, G.
Donau, J. Absaugglocke für mikroanalytische Zwecke 141.
Dostál, V. siehe Dubský, J. V.
Drekter, I. J. siehe Bernhard, A.
v. Druten, A. Nachweis kleiner Mengen Hexamethylentetramin in der Konservierungsflüssigkeit von Fischkonserven 373.
Dubois, P. Vergleichende Untersuchungen über die jeweilige Zusammensetzung des aus der Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat entstehenden Niederschlags 342.

Dubský, J. V. und Bencko, V. 1-2 Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure als Reagens zum Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel 19.
Dubský, J. V. und Dostál, V. Die Arbeitsweise mit Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse 21.
Duff, R. D. siehe Kershner, K.
van Dyck, W. J. D. Physikalische Analyse von Gasmischungen, besonders von Kohlenwasserstoffe enthaltenden 35.

Eaton, F. C. Bestimmung des Erweichungspunktes nach der Ring- und Kugelmethode 378.
Eckart, O. Bestimmung der hydrolytischen Acidität der Bleicherde zur Feststellung ihrer Entfärbungskraft 31.
Eidenbenz. Nachweis des Arsens nach Gutzeit 323, 330.
Einstein, O. siehe Ettisch, G.
Eisenschitz, R. und Rabinowitsch, B. Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden aus deren Viscosität 206.
Ekkert, L. Erkennung organischer Verbindungen, im besonderen von Arzneimitteln 279.
Ellburg, J. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Gerste, Würze, Bier und Milch 281. — Siehe auch Lundin, H.
Elman, R. Bestimmung des Cholesterins in der Galle 450.
Emich, F. Quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen 423.
Emmert, E. M. Bestimmung des Kaliums mittels Natriumkobaltinitrits 353.
Ettisch, G., Domontowitsch, M. und v. Mutzenbecher, P. Verhalten amphoterer Körper bei ihrer Adsorption an Kollodiummembranen 116.
Ettisch, G. und Einstein, O. Herstellung von Glykokoll für kolloidchemische Zwecke 116.
Ettisch, G. und Tamchyna, J. Mikrochemischer Nachweis von Silber 116.

Faitelowitz, A. Zersetzung des Nicotins durch Bakterien 67.
Faltin, E. siehe Groh, G.
Farnham, E. C. siehe Bancroft, W. D.
Feigl, F. Tüpfelreaktion auf Fluor 123. — Apparatur zur Bestimmung von Fluor 124. — Tüpfelmethode zum Nachweis des Sulfat-Ions 275. — Apparat zum Auffangen von Gasen in Flüssigkeitströpfchen 340. — Nachweis von Braunstein 360.
Feigl, F. und Fränkel, E. Beitrag zur analytischen Verwertung von Katalysenreaktionen 337.
Feigl, F. und Krumholz, P. Apparat zur Bestimmung von Fluor 124.
Feigl, F., Krumholz, P. und Rajmann, E. Nachweis von Zirkon 123.
Feigl, F. und Rajmann, E. Tüpfelreaktion auf Fluor 123.
v. Fellenberg, Th. Nachweis von Aldehyden 156.
Fenimore, E. P. und Wagner, E. C. Bestimmug von Quecksilber in organischen Verbindungen 367.
Ferramola, R. siehe Vanossi, R.
Figala, N. siehe Lindner, J.
Filimonowitsch, K. M. Mikrochemischer Nachweis von Kupfer 118.
Findeisen, O. Spektralanalytische Metalluntersuchungen in der Praxis 201.
Fischer, Hellmut. Farbreaktion des Zinks mit Dithizon 411.
Fischer, Hermann O. L. und Dangschat, Gerda. Konstitution der Chlorogensäure 226.
Fischer, K. Universalfarbmeßapparat 349.
Fitch, A. A. siehe Twyman, F.
Fleck, H. R. siehe Sage, C. E.
Fodor, A. und Reifenberg, A. Zersetzung des Nicotins durch Enzyme (Oxydase) 67.
Folin, O. und Ciocalteu, V. Nachweis von Polyphenolen und Polyaminen mit dem Phosphor-Molybdän-Wolframreagens 370.
Folin, O. und Marenzi, A. D. Farbreaktion von cyclischen Monophenolen, Monoaminen, Polyphenolen und Polyaminen mit dem Phosphor-Wolframreagens 370.
Fomin, S. siehe Lintzel, W.
Forrester, St. D. siehe Harland, J. S.
Fowler, R. D. siehe Willard, H. H.
Fox, R. F. British Spas and Seaside Resorts 215.
Foyn, E. Bestimmung des Lecithins in Fetten 454.

Fränkel, E. siehe Feigl, F.
François, M. und Seguin, L. Farbreaktionen der technisch wichtigsten Phenole 370.
Freudenberg, K. Charakterisierung der Chlorogensäure 225. — Konstitution der Chlorogensäure 226. — Stereochemie, 9. Lieferung 279.
Frey, K. Bestimmung des benzolunlöslichen freien Kohlenstoffs im Steinkohlenteerpech 379.
Friederici, L. siehe Paal, C.
Friedrichs, J. Jenaer Glasfritten zur Konstruktion von Apparaten mit Normalschliffverbindungen zur Extraktion großer Flüssigkeitsmengen 201.
Friend, J. N. und Wheat, W. N. Fällung von Sulfat-Ion aus reinen Lithiumsulfatlösungen in starker Verdünnung 269.
Fudge, J. F. siehe Parker, F. W.
Führer, H. Bestimmung kleiner Mengen von Nicotin 12.
Fujita, A. und Iwatake, D. Bestimmung des Zuckers im Blut 444.
Fulmer, E. I. siehe Moore, E. E.
Furman, N. H., Caley, E. R. und Schoonover, I. C. Bestimmung des Natriums 350.

Gaggermeier, G. Frischbestimmung von Hühnereiern mit Hilfe der Ultralampe 298.
Gaspar, T. Nachweis und Bestimmung des Lithiums 355.
Gawrilenko, E. Zur Frage der Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen durch Verbrennung derselben in der calorimetrischen Bombe 24.
Gawrilow, A. A. Colorimetrische Bestimmung von Benzol in Luft 36. — Bestimmung von Benzol in Benzinen 36.
Gawrilow, N. J. und Koperina, A. W. Untersuchungen des Tabakrauches 65.
Gebarin, E. siehe Kaschinsky, P.
Gehle, H. Automatischer Probenehmer und Dosierapparat für flüssige Materialien 258.
Geret, L. Colorimetrische Bestimmung von Kreatinin 17.
Gerngroß, O. siehe Herfeld, H.
Gerngroß, O. und Hübner, H. Verdünnungsverfahren zur Durchführung von Grenzwertbestimmungen in einer Lösung 10.
Gerngroß, O., Voß, K. und Herfeld, H. Nachweis von p-substituierten Phenolen, insbesondere von Tyrosin mit 1,2-Nitroso-naphthol 7. — Verdünnungsverfahren zur Durchführung von Grenzwertbestimmungen in einer Lösung 10.
Gerstenzang, E. M. Trennung der Halogen-Ionen mit Chloramin T 52.
Geyer, Ed. Unterscheidungsmittel zwischen Kuhmilch und Ziegenmilch 221.
Gianotti, G. Bestimmung von Fett in Milch 464.
Gibbons, M. M. Beseitigung von Geschmacks- und Geruchsstoffen gewerblichen Ursprungs aus dem Wasser der Wasserversorgung 296.
Gilchrist, Helen S. und Karlik, Berta. Trennung normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe bei der fraktionierten Destillation im Hochvakuum durch Röntgenstrahlenanalyse 363.
Ginsberg, H. Zuverlässigkeit von Graulösungen 176.
Glaser, E. und Kahler, O. Fettbestimmung im Kot 464.
Gleu, K. Titrimetrische Bestimmung von Caroscher Säure, Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander in demselben Analysengang 209.
Glickman, C. S. Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachsen 159.
Glocker, R. Verwendung der Röntgenstrahlen in der quantitativen Analyse 346.
Gluud, W., Keller, K. und Klempt, W. Herstellung von Rhodanwasserstoffsäure 118.
Gmelin, P. Spektralanalytische Methoden zur Untersuchung von Legierungen 200.
Goecke, O. 25 Jahre „Eisenoxyd nach L. Brandt" 232.
Göckel, H. siehe Trillich, H.
Goedecke, W. Thermoelektrische Temperaturmessung bis 2000° 425.
Goldberg, E. Kombination von Anilinfarben zu echtgrauen Mischungen 173.
Goldberger, F. und Kienberger, O. Modifikation der Probe auf dem Probierstein als Nachweis von Pallado- und Iridoplatin des Handels 114.

Goldschmidt, V. M. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Golse, J. Volumetrische Kupferbestimmung 45. — Titrimetrische Bestimmung von Kupfer 132. — Colorimetrische Bestimmung des Kupfers 133.
Gonder, K. L. siehe Hofmann, K. A.
Goode, J. A. und Perkin, F. M. Nachweis von Arsen mit Quecksilberbromid 324, 330.
Gorter, K. Untersuchungen über die Kaffeegerbsäure und Charakterisierung der Chlorogensäure 225, 226.
Gottfried, C. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Gottschalk, P. G. siehe Kühl, H.
Gould, B. S. Nachweis von ungenügend pasteurisierter Milch 221.
Green, E. L. Hilfsapparatur zum Schneiden exakter Papierstreifen für den Arsennachweis nach Gutzeit 324, 330.
Griebel, C. Bestimmung der Chlorogensäure im Kaffee 225, 226, 229. — Veränderung der Chlorogensäure im Idee-Kaffee 229.
Grigorjeff, P. N. Eine Methode zur Schnellanalyse von Portlandzement 249.
Grigorjeff, P. und Korol, S. Volumetrische Sulfatbestimmung 273.
Grimmer, W. siehe Berg, R.
Groh, G. und Faltin, E. Spektrometrische Bestimmung von Benzol in alkoholischer Lösung 364.
Grossmann, H. Nachweis des Zinks als Zinkmercurirhodanid 409.
Großfeld, J. Perforierapparat für Chloroformextraktionen z. B. bei Kaffeinbestimmungen 203. — Halbmikrokennzahlen für Butterfett und Cocosfett 288. — Siehe auch Kuhlmann, J.
v. Grote, A., Kehrer, E. und Tollens, B. Zersetzung von Kohlenhydraten durch Einwirkung von starken Säuren unter Bildung von Lävulinsäure usw. 96.
Grünsteidl, E. Tüpfelreaktion von Platin, Palladium, Gold und Kupfer 115. — Einwirkung von Kaliumjodid und Wasser auf Filtrierpapier 115.
Grüß, J. Honiguntersuchung 299.
Grunert, A. Alterung von Nickel-Chromnickel-Thermoelementen 426.
Günther, P. und Stranski, I. Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke 346.
Guggenheim, E. A. und Campbell, W. H. Berechnung der Trennungsmöglichkeiten fester Substanzgemische durch Lösen und nachfolgendes Krystallisieren 31.
Guillemet, R. und Schell, C. Bestimmung des Aschegehaltes in Mehlen und Kohlen 284.
Gurewitsch, W. G. und Wendt, W. P. Bestimmung des spezifischen Gewichts staubförmiger Substanzen 32.
Gwyer, A. G. C. und Pullen, N. D. Gravimetrische Bestimmung des Aluminiums als Phosphat 48.

Haack, P. Zehnkugelrohr zur intensiven Waschung größerer Gasmengen mit kleinen Mengen Absorptionsflüssigkeit 31.
de Haas, G. Nachweis von β-Naphthol 365.
Haas, I. R. Bestimmung der Chlorzahl in Abwasser 295.
Haber, G. A. siehe Täufel, K.
Haege, J. Untersuchung von Zinnammoniumchlorid 43.
Hahn, Fr. L. Tüpfelreaktion von Aluminium mit 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin) 111. — Mikrochemischer Nachweis von Platin mittels der Leuchtprobe 113.
Hahn, Fr. L. und Keim, R. Zusammensetzung analytischer Bariumsulfatniederschläge 265.
Haidhausen, G. Ausführung spektralanalytischer Arbeiten der Eisen- und Maschinenindustrie mit einfachen Mitteln 201.
Haitinger, M. Verwendung von fluorescierenden Indikatoren 178.
Hamer, H. siehe Kolthoff, J. M.
Hamon, F., Mayer, A. und Plantefol, L. Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen in Gasgemischen (manganimetrische Methode, Phosphorluminescenz), Anwendung zur Herstellung sauerstofffreien Stickstoffs 35.
Hansen, J. Reaktion auf Solanin 439.
Hanson, O. G. siehe Davis, J. D.

Harland, J. S., Forrester, St. D. und Bain, D. Potentiometrische Verfolgung der Bromaufnahme von β-Naphtholsulfosäuren 365.
Harrison, K. Verwendbarkeit von Sinalbin als Indikator 262.
Hart, D. siehe Kiehl, S. J.
Hart, E. B. siehe Wilson, L. T.
Harteck, P. siehe Bonhoeffer, K. F.
Harvey, A. siehe Twyman, F.
Hauser, O. siehe Meyer, R. J.
Hecht, F. Quantitative Mikroanalyse des Morogoro-Uraninits 141. — Quantitative Mikrogesamtanalysen von Ceylon-Thorianiten 142.
Hegedüs, M. Über die Schwefelbestimmung im Sphalerit und in anderen Mineralien 101.
Heiduschka, A. und Post, E. Bestimmung von Nicotin im Tabakrauch 62.
Heiduschka, A. und Thomas, H. Prüfung von Kaffeesurrogaten 301.
Heiduschka, A. und Wiesemann, C. Unterscheidung von Mandelöl und Aprikosenkernöl 185.
Heilmeyer, L. Herstellung von Graulösungen für Messungen mit dem Absolutcolorimeter 173. — Zuverlässigkeit der Graulösung 176.
Heller, A. und Horn, M. Analytische Bestimmung der bei Luftuntersuchungen nach dem Glockenverfahren erhaltenen Salzsäure 36.
Henderson, J. A. R. siehe Callan, T.
Hendrickson, E. C. Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Hengstenberg, J. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Henri, V. Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung der Extinktionskurve an gefärbten Lösungen 17.
Henville, D. Nachweis der wieder aufgelösten Trockenmilch 224.
Henz, F. Fällung des Zinns als Sulfid 238.
Herfeld, H. siehe Gerngroß, O.
Herfeld, H. und Gerngroß, O. Nachweis und Bestimmung von Kobalt mittels 1,2-Nitro-naphthols 7.
Herrmann, K. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Hetzel, K. W. Oxymeter zur raschen Feststellung des Sauerstoffgehalts von Bombensauerstoff 35.
v. Hevesy, G. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
v. Hevesy, G. und Alexander, E. Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen 194.
v. Hevesy, G. und Böhm, J. Tantalgehalt von Mineralien 421.
Hildebrandt, F. Entwicklung des automatischen Hebers aus dem einfachen Winkelheber 258.
Hills, G. B. Bestimmung von Cadmium in Cadmiumcyanidbädern 46.
Hirsch, B. Bestimmung von Zinn im Zinnkies bei gleichzeitigem Vorhandensein von Cassiterit 42.
Höltje, R. siehe Brunck, O.
Hoepfner, W. Reaktionen auf Kaffeesäure und Chlorogensäure 300. Bestimmung der Chlorogensäure in mit Wasserdampf behandeltem Kaffee 432.
Hoff, R. W. Bestimmung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in Alkohol, der mit solchen und mit acetonhaltigem Holzgeist denaturiert ist, 364.
Hofmann, H. E. Bewertung von Nitrocelluloselösungsmitteln 383.
Hofmann, K. A. und Gonder, K. L. Ermittlung der Zusammensetzung der Komplexverbindung von Wismutsalzen mit Thioharnstoff 162.
Hofmeier, H. siehe Schaarschmidt, A.
Holde, D. Apparat zur Bestimmung von Öl in Wachs 160.
Holde, D. und Schünemann, K. Nachweis von Paraffinzusätzen zu Ceresin 302.
Holleman, A. F. Einfache Versuche auf dem Gebiet der organischen Chemie. 4. Aufl. 279.
Holliger, M. Bestimmung des Schwefels in Brennstoffen 24.
Holzer, H. siehe Strebinger, R.
Hoppe-Seyler, F. A. Abänderung der Destillationsapparatur zur Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak nach Parnas-Wagner 138.
Horn, M. siehe Heller, A.
Hostettler, H. Gärung im Hartkäse 223.

Hueber, H. Gesamtanalysen von den Mineralien Schafarzikit, Fayalit und Aragonit 143. — Siehe auch Dittler, E.
Hübner, H. siehe Gerngroß, O.

I. G. Farbenindustrie A. G. Verwendung von Fuchsinschwefligesäure als Reagens zum Nachweis von Gasresten in vergasten Räumen 39.
Illari, G. Bestimmung von Quecksilber und Halogen in organischen Substanzen 368.
Illing, E. T. Bestimmung von Benzoesäure 57.
Ivanovszky, L. Ozokeritbewertung durch Bestimmung des Retentionseffektes 379.
Iwatake, D. siehe Fujita, A.

Jackson, F. W. und Jones, O. Wasser-Protein-Verhältnis von fettfreiem Fleisch und Bedeutung für die Wurstanalyse 436.
Jäger, A. Bestimmung von Hemicellulosen in Preßlaugen der Kunstseidefabriken durch Oxydation mit Kaliumbichromat 436.
Jahn, E. siehe Brintzinger, H.
Jannasch, P. Bestimmung des Thoriums 143.
Jensen, K. A. Einige neue fluorescierende Indikatoren 177.
Jensen, K. A. und Rasmussen, O. V. Zur acidimetrischen Bestimmung von Sulfid und Hydrosulfid nebeneinander 180.
Jesser, H. Bestimmung von Kaffein in Kaffeeaufgüssen 433.
Johnson, C. R. Untersuchungen über die Genauigkeit nephelometrischer Titrationen 259.
Jones, D. O., Prahl, M. A. und Taylor, J. R. Untersuchung des Resorcins im Fabrikationsbetrieb 371.
Jones, O. siehe Jackson, F. W.
Joos, G. siehe Dittler, R.
Jorre, W. siehe Boehm, W.
Jungkunz, R. siehe Pritzker, J.
Jurany, H. Bestimmung der Chlorogensäure im Rohkaffee. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kaffees 225.
Juschkewitsch, S. F. und Ssokolow, N. M. Bestimmung der Jodzahl von Fetten 292.
Just, Gertraud siehe Schwalbe, C. G.

Kaempf, E. siehe Rinck, A.
Kahler, O. siehe Glaser, E.
Kamieński, B. und Karczewski, K. Anwendung der Galletti-Reaktion auf die Bestimmung des Kaliums 355.
van Kampen, G. B. und Westenberg, L. Bestimmung des Natriums in Pflanzenaschen 351.
Kanner, O. Bestimmung des freien Cholesterins in Blut, Serum oder Plasma 449.
Kappeller, G., Prange, G. und Reidemeister, W. Nachweis von Trockenpflaumen in Pflaumenmus 376.
Kappeller, G. und Reidemeister, W. Nachweis der Trockenpflaumen in Pflaumenmus 377.
Karczewski, K. siehe Kamieński, B.
Karlik, Berta siehe Gilchrist, Helen S.
Karns, G. M. Bestimmung des Jods in organischen Substanzen durch Verbrennung 138.
Karrer, P. Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. 277.
Karssen, A. und van Wering, C. R. Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut 460.
Kaschinsky, P., Gebarin, E., Konarew, M., Kotelnikow, L., Lasarew, K. und Wesselowski, N. Analyse des Schlammes salzhaltiger Seen 377.
Kaufmann, C. siehe Mühlbock, O.
Kaufmann, L. Vorrichtung zur kontinuierlichen Laboratoriumsfiltration 32.
Kehrer, E. siehe v. Grote, A.
Kehrmann, F. Darstellung von 3,6-Dioxyxanthon 178.
Keim, R. Zusammensetzung analytischer Bariumsulfatniederschläge 269. — Siehe auch Hahn, Fr. L.
Keller, E. siehe Sartory, A.
Keller, K. siehe Gluud, W.
Kellermann, K. Eine neue Elektrodenform für gelöste Metalle für die spektrographische Analyse 197. — Siehe auch Birckenbach, L.
Kellermann, K. und Schließmann, O. Quantitative spektrographische Analyse von Edelstählen zum Nachweis und zur Bestimmung von Wolfram, Vanadin, Molybdän, Chrom und Kobalt 196.

Kende, S. Untersuchungen über ölig-talgige, schmirgelige Veränderungen der Milch 222.
Kerl, B. und Krug, C. Resistenzgrenze von Goldsilbermischkrystallen 214.
Kershner, K. und Duff, R. D. Identifizierung eines mit Ammoniak gefällten und gewaschenen Aluminiumhydroxyd-Niederschlags 46.
Ketow, N. M. Bestimmung des Kohlenstoffs in Metallen durch Verbrennen derselben im elektrischen Ofen 277.
Kiehl, S. J. und Hart, D. Nachweis des Niobs 418.
Kienberger, O. siehe Goldberger, F.
Killig, F. Bestimmung des Magnesiums im Zement 250.
Kimmelstiel, P. und Becker, H. Bestimmung kleiner Fettmengen in kleinen Organmengen 461.
Kirchhof, F. Vereinfachung, bezw. Verfeinerung der Kupferbestimmung in Geweben und gummierten Stoffen 74.
Klapholz, R. siehe Rappaport, Fr.
Klein, L. und Wilkinson, J. F. Identifizierung von Indoläthylamin 369.
Kleinmann, H. Bemerkungen über die Arbeit von E. Rauterberg zur Mikrobestimmung von Phosphorsäure 141. — Unterschiede und Fehlermöglichkeiten der Apparaturänderungen bei der Bestimmung der Phosphorsäure 141. — Verbesserung des Phosphorsäurereagenses 141.
Klempt, W. siehe Gluud, W.
Kobe, K. A. Bestimmung dreier gasförmiger Kohlenwasserstoffe nebeneinander durch Verbrennung 362.
Koch, H. J. siehe Pagel, H. A.
Kockar, M. siehe Solaja, B.
Koczkás, J. und Stitz, J. Bestimmung der Honigfarben 299.
Kögel, G. Nachweis geringster Metallspuren durch physikalische Entwicklung 122.
Köhler, A. siehe Dittler, E. Gesteinsanalytisches Praktikum 207.
König, E. Schnellbestimmung der freien Schwefelsäure in Ammonsulfat 274.
Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Kogan, G. Farbreaktion zum Nachweis von Aprikosenkernöl in Mandelöl 185. — Vorkommen von Pfirsichkernöl 188.
Kolb, H. siehe Wagner, H.
v. Kolnitz, H. und Remington, R. R. Bestimmung des Jods in organischen Substanzen durch Verbrennung 138.
Kolthoff, J. M. Nachweis von Aluminium mit Oxyanthrachinon 73. — Änderung der Lage des Umschlagpunktes von Indikatoren beim Erwärmen 89. — Herstellung von alkoholischen Indikatorlösungen 91. — Reaktion von Aluminium mit 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin) 111. — Inaktivierung der Rhodizonsäure bei der volumetrischen Bestimmung von Sulfaten 276.
Kolthoff, J. M. und Bak, A. Bestimmung des Quecksilberoxyds 79.
Kolthoff, J. M. und Hamer, H. Nachweis des Zinks mit Pyridin und Bromid 409.
Kolthoff, J. M. und Pearson, E. A. Formel von gefälltem Kupfersulfid 45.
Kolthoff, J. M. und Sandell, E. B. Titration von Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd und Titration von Bariumhydroxyd mit Schwefelsäure 270, 272.
Komarowsky, A. S. und Korenman, I. M. Das Verhalten von Zirkonium, Thorium und einigen seltenen Erden zu Chinalizarin 247.
Konarew, M. siehe Kaschinsky, P.
Koperina, A. W. siehe Gawrilow, N. J.
Koppel, I. siehe Abegg, R.
Korenman, I. M. Colorimetrische Bestimmung von Amylalkohol und Amylacetatdämpfen in Luft 35. — Mikrochemische Reaktionen auf Kupfersalze 116, 117. — Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber- und anderen Schwermetallsalzen mit Pyridin und Bichromat 118. — Nachweis des Zinks mit Chinolin 409. — Siehe auch Komarowsky, A. S.
Korol, S. siehe Grigorjeff, P.
Korschelt, E. siehe Dittler, R.
Kotelnikow, L. siehe Kaschinsky, P.
v. Krafft, E. siehe v. Pechmann, H.

Krais, P. Aufdeckung und Beurteilung chemischer Schädigungen von Wolle 76.
Kranjčevič, M. siehe Solaja, B.
Kraus, Ch. A. und Dexter, W. B. Herstellung von sehr reinem destilliertem Wasser 137.
Krenner, J. A. Analyse von Schafarzikit 143.
Kröger, E. siehe Otte, W.
Kröner, W. Mikrobestimmung des Cholesterins in Serum und Blut 450.
Krogh, A. Mikrometrische Messung von Wasserstoffbläschen 424.
Krogh, A. E. Bestimmung des Butangehalts in Gasgemischen 34.
Kronman, E. S. Technische Analyse von löslichem Glas 382.
Kronmann, E. und Bibikowa, V. Mikrochemischer Nachweis des Rheniums 119.
Krug, C. siehe Kerl, B.
Krumholz, P. siehe Feigl, F.
Krźiźan, R. Untersuchung von Safranverfälschungen 59.
Kühl, H. und Gottschalk, P. G. Bestimmung des Stickstoffs in Gerste, Würze, Bier und Milch 281.
Kuhlmann, J. und Großfeld, J. Bestimmung des Methylalkohols in Branntweinen 282.
Kuipers, J. P. siehe Nellensteyn, F. J.
Kulskaja, O. A. Bestimmung von Salicylsäure neben Salzsäure und Schwefelsäure 58.
Kulwarskaja, R. M. siehe Stuber, E. J.
Kunitz, W. Schnellanalytische Methode der Phasentrennung mittels der Zentrifuge 204.
Kunzmann, Th. siehe Lockemann, G.
Kurnakow, N. Bildung von Niederschlägen von Silbersalzen mit Thioharnstoff 163.

Lach, B. und v. Boyen, E. Aufhellung von Ceresin durch Raffination mit konz. Schwefelsäure 303.
Lacroix, J. siehe Clarens, J.
Ladani, D. Identifizierung von pasteurisierter, gekochter und sterilisierter Milch 221.
Landt, E. Colorimetrische Messungen mit Graulösungen 177. — Siehe auch Spengler, O.
Lantz, R. Bestimmung von Naphthalinderivaten in Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie 361.
Lanzmann, R. Apparatur für die technische Gasanalyse 40.
Larmour, R. K. und Brockington, S. F. Vergleich der Backfähigkeit von Mischmehlen und deren Komponenten 285.
Lasarew, K. siehe Kaschinsky, P.
Laszlo, D. siehe Dische, Z.
Mc Laughlin, R. R. Halbmikrobestimmung des Bariums in Barium-Hexosephosphaten 126.
Leather, A. N. Nachweis von Benzoesäure in Lebensmitteln 57.
Lee, M. F. siehe Bridges, R. W.
Lehmann, H. Pipettierapparat zur Bestimmung der Kornverteilung bei der Dispersoidanalyse 204.
Lehmann, K. B. Verhältnis des Pyridins zu Nicotin im Tabakrauch 15. — Wirkung von Adsorptionsmitteln auf den Tabakrauch 65.
Lewin, I. A., Rabowski, G. W. und Mirkina, A. S. Schwefelbestimmung in Pyrit 429.
Lieber, R. Qualitative chemische Analyse nach dem Schwefelnatriumgang 427.
Lieneweg, Fr. Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 41.
Limmer, G. siehe Scheibe, G.
Linck, G. siehe Dittler, R.
Lindbergh, C. A. Verfahren zum Auswaschen suspendierter Teilchen 206.
Lindner, J. Über die Störung der maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Baritlaugen 1. — Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen 2.
Lindner, J. und Figala, N. Mikroanalytische Bestimmung der Kohlensäure 135.
van der Lingen, G. Colorimetrische Bestimmung des Natriums 351.
Linke, B. und Preissecker, H. Zur quantitativen Bestimmung des Zinns mittels Fällung als Stannosulfid 238.
Lintzel, W. und Fomin, S. Mikrobestimmung des Lecithins im Eidotter vom Hühnerei 452.
Ljunggren, G. Ein neuer Typus einer Meßspritze für analytische Zwecke 240.

Lockemann, G. Zersetzung von Arsenwasserstoff bei der Gutzeitschen Arsenprobe 324, 330. — Herstellung von Lösungen für die Prüfung auf Arsen nach Gutzeit 327, 330.
Lockemann, G. und v. Bülow, B. Fr. Über den Nachweis kleinster Arsenmengen nach Gutzeit 322.
Lockemann, G. und Kunzmann, Th. Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor, besonders in Mineralwässern 385.
Lockemann, G. und Ulrich, W. Colorimetrische Rhodanbestimmung 389, 396.
Lockemann, G., Ulrich, W. und Kunzmann, Th. Colorimetrische Bestimmungen unter Anwendung eines besonderen Röhrchengestelles 350.
Lockwood, H. C. Gebrauch des Hortvet-Apparates bei der Bestimmung des Gefrierpunktes in der Milch 216.
Löber, H. Verbesserungen zum Ablesen von Quecksilberthermometern 426.
Löwe, F. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners 196.
Lombardo, D. Volumetrische Bestimmung des Zinns in Lagerweißmetallen 43.
Longinescu, G. G. und Prundeanu, I. I. Steigerung der Empfindlichkeit der Chromylchloridreaktion 53.
Longinescu, I. N. Essai sur la Chimie Comparée. Les corps simples 195.
Lough, S. A. Soxhlet-Extraktionsapparat zur Aufarbeitung größerer zu extrahierender Mengen 202.
Lubs, H. A. siehe Clark, W. M.
Luckow, C. siehe Wüstenfeld, H.
Lüers, H. Nachweis von Erdnußöl in Sesamöl 286.
Lühr, W. siehe Otte, W.; Schröder, H.
Lukas, J. Jodometrische Bestimmung von Sulfit 359.
Lundborg, M. Farbstoffe der Milch 224.
Lundell, G. E. F. siehe Scherrer, J. A.
Lundin, H. und Ellburg, J. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Gerste, Würze, Bier und Milch 281.
Macciotta, E. Flammenspektroskopische Unterscheidung von Lithium und Strontium 30.
Mache, H. Mikrometrische Messung von Wasserstoffbläschen 424.
Mahr, C. Colorimetrische Wismutbestimmung 161. — Bestimmung des Wismuts 162.
Malinowski, W. E. Nachweis von schwefliger Säure, bezw. Sulfit-Ion in Gegenwart von Thiosulfat mit Hilfe von Fuchsin 277.
Mallison, H. Analyse von Teerstraßendecken 379.
Mancke, R. Bestimmung des Cholesterins im Blut 441.
Mannens, M. J. siehe Pieters, H. A. J.
March, A. Moderne Atomphysik 195.
Marenzi, A. D. Farbreaktion zur Unterscheidung von cyclischen Monophenolen und Monoaminen von Polyphenolen und Polyaminen 370. — Siehe auch Folin, O.
Mark, H. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Mark, H. und Polanyi, M. Die chemische Reaktion 195.
Marsman. Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut 460.
Martini, A. Mikroreaktionen auf Molybdän, Vanadin und Wolfram 113.
Matsumura, K. Darstellung von 4-Äthoxyacridon 178.
Mauersberger, E. A. Verhalten der Kakaobutter unter der Quarzlampe 434.
Mayer, A. siehe Hamon, F.
Mayer, K. Titriercolorimeter 349.
Meisenheimer, J. siehe Thiele, J.
Melikoff, P. und Pissarjewsky, L. Bildung der Niob- und Tantalsäure 416.
Melikowa, R. A. siehe Posner, E.
Menke, H. siehe Debye, P.
Mészáros, G. Bestimmung des Kochsalzgehaltes von Fleischwaren 435.
van der Meulen, J. H. Acidimetrische Bestimmung der Persulfate 208.
Meyer, Hans. Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 2. Band. Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen 278.
Meyer, J. siehe Sartory, A.

Meyer, R. J. und Hauser, O. Identifizierung von Tantal 415, 416.
Meyer, V. J. siehe Rosenheim, A.
Michaltschischin, G. T. siehe Tananaeff, N. A.
Michel, F. Resistenzgrenze von Goldsilbermischkrystallen 214.
Michl, V. Bestimmung organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure 360.
Milbradt, W. Colorimetrische Bestimmung des Cholesterins im Blut 447, 449.
Mills, E. V. Analyse des Abwassers 296.
Milton, R. siehe Obermer, E.
Minster, J. T. Haltbarkeit der ungesalzenen Butter 293.
Minz, B., Politzer, L. und Rothmann, A. Mikrobestimmung von Wolfram und Untersuchung des Phosphorwolframkomplexes 131.
Mirkina, A. S. siehe Lewin, I. A.
Mislowitzer, E. Herstellung von Indikatorlösungen 91.
Le Moal, A. siehe Warcollier, G.
Mohler, E. Bestimmung der Benzoesäure 57.
Mohler, H. und Almasy, F. Spektrophotometrische Untersuchung der Jaffé-Folinschen Reaktion auf Kreatinin 17. — Spektrophotometrischer Nachweis von Gelatine in Bouillonwürfeln 17.
Mohler, H. und Benz, H. Die Farbenreaktionen des Mandelöls und des Aprikosenkernöls 184.
Mohr, W. und Moos, J. Phosphatidgehalt in Milch und Milchprodukten 222.
Moitra, G. C. siehe Bunce, E. H.
Molisch, H. Pflanzenchemie und Pflanzenverwandtschaft 280.
Monier-Williams, G. W. Bestimmung der Benzoesäure 57.
Montequi, R. und Otero, E. Nachweis von Chlorid in Cyaniden 52.
Moore, E. E. und Fulmer, E. I. Konduktometrische Bestimmung von Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure 54.
Moos, J. siehe Mohr, W.
Morth, Hermine siehe Pavelka, F.
Moser, H. Selbsttätige Temperaturregulierung mit Widerstandsthermometer, Spiegelgalvanometer und optischem Relais 426.
Moser, L. und Reif, W. Bestimmung von Thallium als Thalliumchromat 135.
Mousseron, M. Mikroanalytische Titration von Zink 127.
Mousseron, M. und Cros, Fräulein. Mikrotitrimetrische Bestimmung von Zink 128.
Moxnes, N. H. Verwendung von Röntgenstrahlen in der Analyse 347.
Mühlbock, O. und Kaufmann, C. Bestimmung des Cholesterins in Blut und Serum 440, 441. — Bestimmung von Fett im Blut 462.
Mühlbock, O., Kaufmann, C. und Wolff, K. Bestimmung des Cholesterins in Serum und Blut 450.
Müller, A. siehe Berg, R.
Müller, Erich. Potentiometrische Bestimmung der Halogene 385, 396.
Müller, Philipp, G. m. b. H. Herstellung von anorganischen Ultrafeinfiltern 260.
Muldowney, W. M. Bestimmung von Zinn in Zinnschlacken 42.
Mumm, H. Quellung der Eiweißstoffe, insbesondere der des Caseins in saurer Milch 222. — Abhängigkeit der Caseinquellung von der Acidität in künstlich und natürlich gesäuerter roher Milch bei verschiedenen Temperaturen 223. — Einfluß der Alterung und des Salzzusatzes auf die Quellung des Caseins in künstlich gesäuerter roher Milch 223. — Einfluß der thermischen Vorbehandlung der Milch auf die Quellung des Caseins 223. — Abhängigkeit der Albuminquellung von der Acidität bei verschiedenen Temperaturen 223.
v. Mutzenbecher, P. siehe Ettisch, G.

Naegeli, C. und Tyabji, A. Anwendbarkeit von Trübungsindikatoren 260.
Nagy, L. Mikrotitrimetrische Methode zur Ermittlung des in den Tabakrauch übergehenden Nicotins 12. — Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Nicotins 67. — Siehe auch Bodnár, J.
Nagy, L. und Dickmann, A. Titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Nicotin 12.

Nellensteyn, F. J. und Kuipers, J. P. Bestimmung des Asphaltbitumengehaltes in Asphaltbitumen-Teergemischen 303.

Neubronner, K. Prüfverfahren für Kaltasphalte 438.

Neumann, G. Zweck und Ausführung des Schlichtens sowie Bestimmung der Schlichte durch Entschlichten 76.

Neumann, W. Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen. I. Untersuchungen mit Wasser 89.

Nichterlein, A. Nomogramm zur Bestimmung der Natronzahl im Kesselwasser und des Alkaligehaltes im Kesselspeisewasser 296.

Nießner, M. Mikrochemischer Metallnachweis und chemische Identifizierung von Legierungszusätzen und Inhomogenitäten in metallischen Werkstoffen 120. — Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen 120. — Phosphornachweis durch lokale Anfärbung mit p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin 121. — Nachweis geringer Metallspuren 122.

Nikitina, E. A. und Babajewa, A. W. Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure als Bariumsulfat in Gegenwart von Chromichlorid 270.

Nockmann, Else. Untersuchung von Safranverfälschungen 59.

Noddack, Ida und Noddack, W. Das Rhenium 206.

Noddack, W. Anwendung der Röntgenspektroskopie zur Unterstützung der chemischen Analyse von Erzen und Hüttenprodukten 344. — Siehe auch Noddack, Ida.

Noll, W. Trennung des Strontiums von Calcium 145.

Nolte, E. siehe Splittgerber, A.

Nord, F. F. Zum Mechanismus der Enzymwirkung unter besonderer Berücksichtigung der Kryolyse 280.

Northall-Laurie, D. Bestimmung der Gesamtalkalinität von Kesselwasser 274.

Nowak, P. siehe Schaarschmidt, A.

Obermer, E. und Milton, R. Colorimetrischer Nachweis des Cholesterins im Blut 447.

Oldeman, R. G. C. Titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure 55.

Oltmanns, F. siehe Dittler, R.

Orcutt, F. S. siehe Wilson, P. W.

Ostrowski, St. Aufschluß von Pyriten 429.

Otero, E. siehe Montequi, R.

Otte, W., Kröger, E. und Lühr, W. Nachweis von Alkali in Schweineschmalz 286.

Ottensooser, F. Bestimmung von Chlor und Brom 386, 396.

Paal, C. und Friederici, L. Ausscheidung von elementarem Nickel durch Natriumhypophosphit unter Einwirkung von kolloidalem Palladium 337.

Pagel, H. A. und Ames, O. C. Volumetrische Bestimmung von Rhodanid mit Jod oder Jodat 355.

Pagel, H. A. und Koch, H. J. Verwendung von Ammoniak als Puffer bei der Bestimmung von Rhodanid 358.

Paget, H. Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform 203.

Palmeri, C. und Rizzi, G. Nachweis von Halogen-Ionen 52.

Parker, F. W. und Fudge, J. F. Bestimmung von Phosphorsäure 124.

Parravano, N. und Pasta, A. Bildung schwerlöslicher krystallinischer Komplexverbindungen von Quecksilber- und anderen Schwermetallsalzen mit Pyridin und Bichromat 118.

Pascal, P. Traité de chimie minérale, Band X 207.

Passow, H. Bestimmung des Calciums im Zement 250.

Pasta, A. siehe Parravano, N.

Patat, F. Mikroelektrolytische Bestimmung von Quecksilber 134.

Pavelka, F. Reaktion auf Fluor 123.

Pavelka, F. und Morth, Hermine. Schnellbestimmung kleiner Mengen Thallium neben Blei und Wismut 135.

Pearson, E. A. siehe Kolthoff, J. M.

v. Pechmann, H. und v. Krafft, E. Darstellung von β-Methyläsculetin 178.

Pennington, M. E. Farbreaktion von Niob(3)-lösungen mit Rhodanid 418.
Perkin, F. M. siehe Goode, J. A.
Pertschik, F. S. Schnellanalyse von Wasserglas 23.
Peterson, W. H. siehe Wilson, P. W.
Petri, L. Nachweis von Spuren Quecksilber in Pflanzengeweben 367.
Pien, J. und Bergier, M. Bestimmung des Fettes in Casein für Industriezwecke 77.
Pieters, H. A. J. und Mannens, M. J. Bestimmung des Schwefels im Pyrit 430.
Pincussen, L. Bestimmung des Cholins im Blut durch Fällen mit Goldchlorid 456.
Pincussen, L. und Roman, W. Mikrobestimmung von Wolfram und Untersuchung des Phosphorwolframkomplexes 131.
Pissarjewsky, L. siehe Melikoff, P.
Plantefol, L. siehe Hamon, F.
Pocock, L. A. und Blair, M. G. Graphische Analyse von Naturbenzin 381.
Pöll, H. Jodzahl von Natur- und Erdölasphalten im Hinblick auf die Konstitutionsermittlung 379.
Poggendorf, A. siehe Rupp, E.
Polanyi, M. siehe Mark, H.
Politzer, L. siehe Minz, B.
Politzschuck, A. B. siehe Scheinkmann, A. J.
Polosow, A. P. Colorimetrische Bestimmung von Phenol 370.
Posner, E. und Melikowa, R. A. Bestimmung des Gehalts an verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen in Luft und niedrigsiedenden Gemischen 34.
Post, E. siehe Heiduschka, A.
Potapowa, A. M. siehe Botschwar, A. M.
Prahl, M. A. siehe Jones, D. O.
Prange, G. siehe Kappeller, G.
Pregl, F. Destillationskölbchen 138.
Preissecker, H. siehe Linke, B.
Prescher, J. Bestimmung von größeren Nitritmengen in Nitritpökelsalz 434.
Pritzker, J. und Jungkunz, R. Apparat zur indirekten gewichtsanalytischen Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten 30.
Prundeanu, I. I. siehe Longinescu, G. G.
Pullen, N. D. siehe Gwyer, A. G. C.
Pyriki, C. Apparaturen zur Bestimmung von Nicotin im Zigarettenrauch 60.

Quastel, J. H. Farbreaktion von o-Dioxyphenolen 370.

Raab, H. Extraktionsdialysator für Arbeiten bei gewöhnlichem und bei vermindertem Druck 348.
Rabinowitsch, B. siehe Eisenschitz, R.
Rabowski, G. W. siehe Lewin, I. A.
Radulesco, G. siehe Vellinger, E.
Raeder, M. G. Natriumrhodizonat als Indikator bei der mikrotitrimetrischen Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten 275. — Bestimmung der Schwefelsäure in Salpetersäure 276.
Rajmann, E. siehe Feigl, F.
Rappaport, Fr. und Klapholz, R. Bestimmung des Cholesterins im Blut 443, 444.
Rasmussen, O. V. siehe Jensen, K. A.
Rauterberg, E. Bestimmung von Phosphorsäure mit Strychninmolybdat 140. — Nephelometrische Bestimmung der Phosphorsäure 141.
Rây, P. und Sarkar, P. B. Mikrochemischer Nachweis von Zink mit Ammoniumrhodanid und Hydrazin 409.
Reck, H. Untersuchungen von verschiedenen Handelssorten von Bienenwachs 158.
Reed, L. siehe Denis, W.
Regler, F. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Reichel, H. Ph. Nachweis und Bestimmung von m-Xylol in Xylolgemischen 364.
Reidemeister, W. siehe Kappeller, G.
Reif, G. Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols 282. — Giftigkeit des Methylalkohols 282.
Reif, W. siehe Moser, L.
Reifenberg, A. siehe Fodor, A.
Reiß, H. siehe Brauer, K.

Remington, R. E. siehe Ansbacher, St.; v. Kolnitz, H.
Richter. Untersuchung über die Einwirkung von Wärme und feinsten mineralischen Beimengungen auf die Viscositätskennzahlen von bituminösen Belägen 378.
Richter, E. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Wachs 158.
Richter, F. siehe Holleman, A. F.
Richter, H. Colorimeter zur Phosphatbestimmung 349.
Richter, K. und Damm, H. Nachweis der Ketonranzigkeit (Parfumranzigkeit) von Margarine 291.
Rienäcker, G. und Schiff, W. Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen. 2. Mitteilung: Über den Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon 409. — 3. Mitteilung: Nachweis von Tantal und Niob in Mineralien 415.
Riess, C. Bestimmung von Alkalien in sulfonierten Ölen 151.
Rinck, A. und Kaempf, E. Bestimmung der Chlorogensäure im Kaffee 225. — Veränderung der Chlorogensäure im Idee-Kaffee 229.
Ripan, Raluca. Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden 331. — Die argentometrische Bestimmung von Selenocyaniden mit Adsorptionsindikatoren nach Fajans 335.
Rius, A. Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds und der Persulfate 210.
Rizzi, G. siehe Palmeri, C.
Robertshaw, G. F. siehe Burton, D.
Roldán, J. C. Einwirkung von Hydroxylamin als Fällungsmittel in neutraler oder saurer Lösung auf verschiedene Kationen 343. — Fällung von Kupfer-Ionen mit Hydroxylamin 343.
Roman, W. Bestimmung des Cholins 455. — Siehe auch Pincussen, L.
Romp, H. A. Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen der N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 40.
Romskov, Ch. Getrennte Bestimmung der einzelnen Phosphorsäureverbindungen im Blut 457.
Ronchèse, A. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 281.
Rosenheim, A. und Meyer, V. J. Bildung von Niederschlägen von Bleisalzen mit Thioharnstoff 163.
Rothenfußer, S. Verwendung des Bleiserums bei der Refraktometrie der Milch 216. — Laboratoriumsapparaturen für Milchuntersuchungen 219.
Rothmann, A. siehe Minz, B.
Roussy, A. Bestimmung von Jod in Kupferjodür 54.
van Royen, H. J. und Ammermann, Elfriede. Erkennung von Schwefelseigerungen neben Phosphorseigerungen 120.
Rudolph, P. und Barsch, H. Unterscheidung von Wein- und Spritessig 373.
Rüdiger, M. Die Konservierung von Milchproben für die Gefrierpunktsbestimmung 220.
Rütgerswerke A.G. Bestimmung von Fluornatrium in konserviertem Holz 86.
Ruggeri, R. siehe Tortelli, M.
Rundshagen, H. Zersetzung des Nicotins durch Bakterien 67.
Rupp, E. und Poggendorf, A. Herstellung eines jahrelang haltbaren Natriumkobaltinitritreagenses für den Kaliumnachweis 353.
Ruppol, E. Nachweis der Margarine in Butter mit Hilfe der Sesamölreaktion 291.

Sage, C. E. und Fleck, H. R. Bestimmung von m- und o-Kresol in Kresolgemischen 372.
Sandell, E. B. siehe Kolthoff, J. M.
Sander, A. Bestimmung von Thiosulfat 182.
Sandstedt, R. M. Verwendung von Selen als Katalysator für die Kjeldahlbestimmung 282.
Sarkar, P. B. siehe Rây, P.
Sartory, A., Sartory, R., Meyer, J. und Keller, E. Einfluß des Magnesiumgehaltes von Lebensmitteln und des Magnesiumgehaltes von Wässern auf die Krebssterblichkeit 296.
Sartory, R. siehe Sartory, A.
Sauer, H. Zuverlässigkeit von Graulösungen für Messungen mit dem Absolutcolorimeter 176.

Sawtschenko, P. S. siehe Tananaeff, N. A.
Schaarschmidt, A., Hofmeier, H. und Nowak, P. Wirkung von Adsorptionsmitteln auf den Tabakrauch 65.
Schaum, K. siehe Dittler, R.
Scheibe, G. Spektroskopischer Nachweis von Mangan, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Kobalt, Titan und Silicium in Legierungen mit Hilfe des Kleinspektrographen 199. — Verwendung der Schwingelektrode bei Legierungen mit Seigerungserscheinungen 200.
Scheibe, G. und Limmer, G. Spektrallinienphotometer für die Schnellanalyse von Legierungen im sichtbaren Gebiet 198.
Scheinkmann, A. J. und Politzschuck, A. B. Nachweis der Erdalkalimetalle. 4. Mitteilung über qualitative Analyse mit kleinen Mengen 192.
Schell, C. siehe Guillemet, R.
Scherer, Ph. C. und Sweet, W. W. Mikrobestimmung reduzierbarer Schwefelverbindungen in Zellstoff, Packpapier und Viscosefäden 136.
Scherrer, J. A. und Lundell, G. E. F. Bedeutung der Teilchengröße bei metallurgischen Proben 258.
Scherrer, P. und Stoll, P. Bestimmung der Konfiguration von anorganischen Komplexsalzen mit Röntgenstrahlen 347.
Schiebold, E. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Schiff, W. siehe Rienäcker, G.
Schiffner, C. Resistenzgrenze von Goldsilbermischkrystallen 214.
Schiller, E. Sammelprobenehmer mit Analysenbürette für Flüssigkeiten 258.
Schindler, W. Bestimmung von Alkalien in sulfonierten Ölen 151.
Schließmann, O. siehe Kellermann, K.
Schmalfuß, H. und Werner, H. Nachweis und Bestimmung gewisser Sonderöle, d. h. gewisser Öle, die teilweise oxydiert und polymerisiert sind 287.
Schmechel, S. siehe Berg, P.
Schmidt, A. A. Neue Methoden bei der Dialyse 347.
Schmidt, C. siehe Witt, O. N.
Schmidt, Julius. Jahrbuch der organischen Chemie 278.
Schmidt-Hebbel, H. Feststellung von Safranfälschungen mittels der Capillaranalyse 60.
Schmitt, J. J. siehe Sheppard, S. E.
Schoonover, I. C. siehe Furman, N. H.
Schoorl, N. Nachweis von β-Naphthol 365.
Schotte, A. Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure in Seidenbeschwerungen 73.
Schröder, H. und Lühr, W. Bestimmung des Arsens in Schlamm und Abwasser 324, 330.
Schryver, S. B. siehe Buchanan, G. S.
Schubin, M. I. Bestimmung des Zinks im Aluminium 50.
Schünemann, K. siehe Holde, D.
Schumb, W. C. siehe Severyns, J. H.
Schwalbe, C. G. und Just, Gertraud. Zur Kenntnis der Fluornatrium-Bestimmung nach Penfield 86.
Schwarz, R. Vom chemischen Denken 194.
Sconzo, A. Reaktionen von Halogen-Rhodan-, Sulfid-, Jodat-, Thiosulfat- und Cyanid-Ionen 53.
Seghezzo, S. siehe Sensi, G.
Seguin, L. siehe François, M.
Sensi, G. und Seghezzo, S. Qualitativer Nachweis des Wismuts 162.
Severyns, J. H., Wilkinson, E. R. und Schumb, W. C. Gebrauch von metallischem Lithium bei der Analyse von Gasen (Bestimmung von Stickstoff in inerten Gasen) 38.
Shaw, J. A. Bestimmung der Phenole in Gaswaschwässern 371.
Shead, A. C. siehe Smith, E. F.
Shelberg, E. F. siehe Tabern, D. L.
Sheppard, S. E. und Schmitt, J. J. Messung der Stärke der Oberfläche von Cellulosederivaten 384.
Shipp, H. L. siehe Mc Cance, R. A.
Short, M. N. Nachweis des Zinks als Zinkmercurirhodanid 409.
Simek, B. G. Bestimmung der Asphaltstoffe in Braunkohlengeneratorteer 304.
Skärblom, K. I. Gasanalytische Bestimmung von Olefinen durch Hydrierung 34.
Smirnow, W. S. Bestimmung von Mais in Weizenmehl 283.
Smith, G. F. Bestimmung des Kaliums als Kaliumperchlorat 408.

Smith, G. F. und Shead, A. C. Trennung und Bestimmung der Alkalimetalle 353.
Smith, P. R. Über Meyers Entemulgierungsprüfung für bituminöse Emulsionen 437.
Solaja, B., Kranjčevič, M. und Kockar, M. Quecksilberammoniakverbindungen zur Trennung von $Al^{'''}$, $PO_4^{'''}$, $Mn^{''}$, $Fe^{''}$ und $Ca^{''}$, zur Trennung von Aluminium und Phosphorsäure von Magnesium und zur Trennung von Eisen und Nickel 344.
Spacu, G. und Voicu, O. Konstitution der Komplexverbindung von Kupfersalzen mit Anilin und Ammonrhodanid 117.
Spengler, O. und Landt, E. Spektralcolorimeter 172. — Übereinstimmung des Absolutcolorimeters mit dem Spektralcolorimeter 172, 174.
Splittgerber, A. und Nolte, E. Abänderungen des Arsennachweises nach Gutzeit 324, 330.
Ssokolow, N. M. siehe Juschkewitsch, S. F.
Stähli, Marta siehe Waser, E.
Stark siehe Deau.
Stevens, W. H. Extraktionsapparate für Kautschuk, Cellulose, Fette und ähnliche Materialien 203.
Stitz, J. siehe Koczkás, J.
Stoll, P. siehe Scherrer, P.
Strafford, N. siehe Callan, T.
Stranski, I. siehe Günther, P.
Strebinger, R. Mikrochemischer Nachweis und quantitative Bestimmung von Edelmetallen 113.
Strebinger, R. und Holzer, H. Analyse von Goldlegierungen, unedlen Legierungen und Metallüberzügen 113. — Mikromethoden zum Nachweis von Platin in Platinlegierungen 114.
Strohecker, R. Prüfung auf Cocos- und Butterfett 288.
Stuber, E. J. und Kulwarskaja, R. M. Schwefelbestimmung in Pyriten 429.
Stutzer, E. siehe Wassiljew, A.
Suida, H. Prüfung der Kaltasphalte 438.
de Sweemer, A. Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber 118.
Sweet, W. W. siehe Scherer, Ph. C.
Szegö, L. Jodometrische Bestimmung des Eisens im Aluminium 51.
Tabern, D. L. und Shelberg, E. F. Bestimmung des Natriums in barbitursauren Salzen 365.
Täufel, K. Chemie des Verderbens der Fette und Verbesserung der zum chemischen Nachweis des Verderbens dienenden Reaktionen 156.
Täufel, K. und Haber, G. A. Titration starker anorganischer Säuren in Essigsäure 56.
Täufel, K. siehe Thaler, H.
Tamchyna, J. siehe Ettisch, G.
Tammann, G. Resistenzgrenze von Goldsilbermischkrystallen 214.
Tananaeff, N. A. Bestimmung der Kieselsäure in Zementen 23. — Bestimmung von Sulfat in wasserlöslichen Sulfaten 274.
Tananaeff, N. A. und Dolgow, K. A. Tüpfelreaktion von Platin mit Zinnchlorür 188.
Tananaeff, N. A. und Michaltschischin, G. T. Tüpfelmethode zur annähernden quantitativen Bestimmung des Platins 188.
Tananaeff, N. A. und Sawtschenko, P. S. Gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Gesichtspunkt des Löslichkeitsproduktes des Hexahydrats des Ammoniummagnesiumphosphats 430.
Taylor, J. R. siehe Jones, D. O.
Thaler, H. Nachweis der Seifigkeit der Margarine 290.
Thaler, H. und Täufel, K. Nachweis der Seifigkeit der Margarine 290.
Theorell, H. und Widström, Gösta. Bestimmung des Gesamtcholesterins im Blut 449.
Thiel, A. Ursprung und Entwicklung der Absolutcolorimetrie mit Hilfe von Graulösungen 170.
Thiel, A. und Diehl, R. Messungen mit dem Absolutcolorimeter mit Hilfe von Graulösungen 171, 174.
Thiel, A. und Thiel, W. Messungen mit dem Absolutcolorimeter 166, 174. — Haltbarkeit von Graulösungen 175.
Thiel, W. siehe Thiel, A.
Thiele, J. und Meisenheimer, J. Darstellung von 3,6-Dioxyphthalimid und 3,6-Dioxyphthalsäuredinitril 178.
Thielepape, E. Verbesserung des Durchflußextraktionsapparates durch Einführung eines Zweiwegehahns am Boden des Mittelkörpers 203.
Thomas, H. siehe Heiduschka, A.

Thompson, P. F. Indikatoren zur Titration von Ferrosalz, von Zink und zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 263.
Thomson, H. N. Bestimmung von Kupfer nach der Fluorid-Jodid-Methode 46.
Tikkanen, E. Reaktion auf Milchsäure 57.
Tischer, J. Bestimmung kleiner Mengen Magnesium in reinen Magnesiumsalzlösungen und in Gegenwart von Calcium 124.
Tollens, B. siehe v. Grote, A.; Wehmer, C.
Tollert, H. Bestimmung des Kaliums mittels Perrheniumsäure 354.
Tortelli, M. und Ruggeri, R. Bestimmung von Erdnußöl in Sesamöl 286.
Toscani, V. A. Gefäße mit automatischer Einstellung zum Aufbewahren und Abmessen des Aufschließungsmittels bei Stickstoffuntersuchungen nach Kjeldahl 280.
Treadwell, F. P. und Comment. Colorimetrische Bestimmung des Arsens 323, 330.
Trevan, J. W. Mikrometerspritze für analytische Zwecke 240.
Trillat, J. J. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Trillich, H. und Göckel, H. Untersuchung von Kaffee und Kaffeesurrogaten 227.
Trotman, S. R. Nachweis von kleinen Mengen von Metallen in Textilmaterialien 73.
Tschirch, E. Nachweis der Essigsäure 55.
Twyman, F. und Fitch, A. A. Apparatur für spektralanalytische Untersuchungen von Stählen 201.
Twyman, F. und Harvey, A. Beziehung zwischen den Logarithmen der Prozentgehalte von Nickel, Mangan und Chrom und dem Logarithmus der Intensität der Spektrallinien 201.
Tyabji, A. siehe Naegeli, C.

Ulrich, W. siehe Lockemann, G.

Vanino, L. Die Haupttatsachen der organischen Chemie. 6. Aufl. 278.
Vanossi, R. und Ferramola, R. Bereitung der Cerisulfatlösung für mikrotitrimetrische Bestimmungen 129.
Vater, H. Vorkommen von Strontium im Aragonit von Horschenz 146.
Velculescu, A. J. und Cornea, Jeaneta. Erkennung von Jodiden auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 255.
Vellinger, E. Oberflächenaktivität der Mineralöle 68. — Änderung der spektralen Eigenschaften, welche die Alterung der Mineralöle begleiten 70. — Potentiometrische Titration der Acidität der Mineralöle mit der Antimonelektrode 71. — Siehe auch Weiss, H.
Vellinger, E. und Radulesco, G. Grenzflächenspannung der mit Aktiverde behandelten Mineralöle 68.
Verdino, A. Bestimmung von Quecksilber in organischen Substanzen 135.
Verein deutscher Ingenieure. Bildwort Englisch, Technische Sprachhefte, 8. Chemical Engineering 196.
Vieböck, F. und Brecher, C. Acidimetrische Bestimmung des Aluminiums 47.
Vinas, J. Prüfung der Reinigungskraft verschiedener Kohlen für die Entfärbung von Weinen 31.
Voicu, O. siehe Spacu, G.
Vortmann, G. Qualitative chemische Analyse anorganischer Gemenge mit einfachsten Hilfsmitteln 263. — Siehe auch Lieber, R. Qualitative chemische Analyse nach dem Schwefelnatriumgang 427.
Voß, K. siehe Gerngroß, O.

Wagner, E. C. siehe Fenimore, E. P.
Wagner, H. und Kolb, H. Bestimmung des Zinks im Aluminium 50.
Waibel, F. Entwicklung und Stand der quantitativen Spektralanalyse 201.
Waljaschko, N. A. und Wirup, P. K. Bestimmung kleiner Wismutmengen in organischen Stoffen 369.
Warcollier, G. und Le Moal, A. Vorkommen von Acrolein in Apfelbranntwein 375.
Waser, E. und Stähli, Marta. Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 63.
Washburn, E. W. Meßgenauigkeit bei der Feststellung der Bruttoformel von Kohlenwasserstoffen aus

Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung 361. — Ermittlung der Bruttoformel von Kohlenwasserstoffen bis zu 100 C-Atomen aus Molekulargewichts- und Wasserstoffbestimmung 362.
Wassiljew, A. und Stutzer, E. Bestimmung des Hypochlorits in stark alkalischen Lösungen 53.
Weber, H. Prüfung der Kaltasphalte 438.
Wehmer, C. und Tollens, B. Zersetzung von Kohlenhydraten durch Einwirkung von starken Säuren unter Bildung von Lävulinsäure usw. 96.
Weiss, H. und Vellinger, E. Grenzflächenspannung zwischen den Mineralölen und den wäßrigen Elektrolytlösungen 68.
Weiß, W. Verwendung der Wasserdampfdestillation in der Fettanalyse 155.
Wendt, W. P. siehe Gurewitsch, W. G.
Wenusch, A. Bestimmung von Nicotin 64.
van Wering, C. R. siehe Karssen, A.
Werner, H. siehe Schmalfuß, H.
Wesselowski, N. siehe Kaschinsky, P.
Westenberg, L. siehe van Kampen, G. B.
Wever, F. siehe Körber, F. und Schiebold, E. Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung 193.
Wheat, W. N. siehe Friend, J. N.
Whitaker, J. W. Bestimmung des Stickstoffs in Kohle 381.
Whitehorn, J. C. Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut 460.
Widström, Gösta siehe Theorell, H.
Wiesemann, C. siehe Heiduschka, A.
Wiesenberger, E. Anwendung der elektromagnetischen Mikrowaage bei der Analyse von ganz geringen Substanzmengen 424.
Wilkin, R. E. siehe Wilson, R. E.
Wilkinson, E. R. siehe Severyns, J. H.
Wilkinson, J. F. siehe Klein, L.
Willard, H. H. und Fowler, R. D. Quantitative Trennung wasserfreier Gemische von Metallsulfaten durch thermische Zersetzung 343.
Wilson, L. T. und Hart, E. B. Chemie des Blutes von Milchkühen vor und nach der Geburt und Zusammenhang zwischen Geburt und Milchfieber 222.
Wilson, P. W., Orcutt, F. S. und Peterson, W. H. Potentiometrische Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemischen 36.
Wilson, R. E. und Wilkin, R. E. Lösungsrefraktionszahl zur Bestimmung von Öl in Wachs 160.
Winckelmann, J. Herstellung chemischer Präparate mit Hilfe des Einbettungsverfahrens in der Mikroanalyse 119.
Winkler, L. W. Schnellverfahren zur Bestimmung von Schwefel 108. — Trocknen von Niederschlägen im Luftstrom 108.
Winterstein, A. und Aronson, E. Bestimmung kleiner Mengen Nicotin 12.
Wirup, P. K. siehe Waljaschko, N. A.
Wise, M. siehe Davis, C. F.
Wiss, K. Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch 215.
Witt, O. N. und Schmidt, C. Darstellung von Äthoxyphenylnaphthostilbazoniumchlorid 178.
Wizinger, R. Organische Farbstoffe 280.
Wladimirow, I. S. Schwefelbestimmung in Pyriten 428.
Wolff, K. siehe Mühlbock, O.
Wollner, R. Herstellung von Rubeanwasserstoffsäure-Lösung 121.
Wood, A. R. Messung der Viscosität geschmolzenen Glases 383.
Wüstenfeld, H. und Luckow, C. Einfluß des Brennverfahrens auf die Zusammensetzung und die Qualität der Weindestillate 374.

Yasuda, M. Bestimmung des Cholesterins im Serum 443, 444.

Zbinden, Ch. Mikrobestimmung des Kupfer-Ions 132. — Mikrobestimmung des Kupfers in Milch 221.
Ziegler, N. A. Bestimmung der Gase in Metallen 40.
Zinzadze, Sch. R. Darstellung der Strychninmolybdatlösung zur Bestimmung der Phosphorsäure 140.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Absolutcolorimetrie. Ursprung und Entwicklung der Absolutcolorimetrie mit Hilfe von Graulösungen 170.

Abwasser, Bestimmung, der Chlorzahl 295; des organischen Kohlenstoffs, Stickstoffs, von Eisen, Calcium, Schwefel und Phosphor 296. — Untersuchung 295. — Analyse 296.

Acetylzahl, Schnellbestimmung in Fetten 292.

Acidität, Bestimmung in sulfonierten Ölen 148; hydrolytische, von Bleicherde, Bestimmung zur Feststellung ihrer Entfärbungskraft 31. — Von Mineralölen, potentiometrische Titration mit der Antimonelektrode 71.

Acridinorange, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.

Acrolein, Vorkommen in Apfelbranntwein 375.

Adsorptionsmittel, Wirkung auf den Tabakrauch 65.

4-Äthoxyacridon, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.

Äthoxyphenylnaphthostilbazoniumchlorid, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.

Äthylenglykole, Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.

Äthylenoxyd, Nachweis des Gasrestes bei Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas) 38.

Äthylenoxyd-Durchgasungen (T-Gas), Nachweis des Gasrestes 38.

Ätznatronschmelze, Anwendung in der analytischen Chemie 340.

Alanin, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.

Aldo-Hexosen, Unterscheidung von den Keto-Hexosen 96.

Alkali, Nachweis in Schweineschmalz 286; mikrochemischer Nachweis in Morogoro-Uraninit 142. — Bestimmung, des Gesamtalkalis (titrierbares Alkali) in sulfonierten Ölen 151; in Wasserglas 23. — Nomogramm zur Bestimmung des Alkaligehaltes in Kesselspeisewasser 296.

Alkalimetalle, Bestimmung 350. — Trennung und Bestimmung 353.

Alkohol. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Alkohol 159; denaturierter, Bestimmung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen 363.

Alterungsfähigkeit. Grenzflächenspannung ein Maß für die Alterungsfähigkeit eines Öles 68.

Alterungszustand. Grenzflächenspannung ein Maß für den Alterungszustand eines Öles 68, 70.

Aluminium, mikrochemischer Nachweis, mit 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin) 111; neben Magnesium 111; in Textilmaterialien 73. — Nachweis und Bestimmung 46. — Gravimetrische Bestimmung, als Phosphat 48; titrimetrische Bestimmung 47; in Aluminiumsalzlösungen 47; Bestimmung, des Siliciums 49; des Zinks 50; des Eisens 51; des Natriums 51, 52; mikrochemische Bestimmung in Morogoro-Uraninit 142, 144. — Trennung unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344; von Magnesium 344. — Einfluß von Aluminuim auf die Fällung des Sulfat-Ions mit Barium 49.

Aluminiumhydroxyd, Identifizierung 46. — Bestimmung des säurelöslichen Anteils in Aluminiumlegierungen 48.

Aluminiumlegierungen, Bestimmung, von Cadmium 46; des säurelöslichen Aluminiumhydroxyds 48; des Siliciums 49; des Zinks 50; des Eisens 51; von Natrium 51, 52; gravimetrische Bestimmung des Aluminiums als Phosphat bei Gegenwart von Calcium 48.

Aluminiumoxyd, Bestimmung im Portlandzement 250.
Aluminiumsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Aluminiumsalzlösungen, titrimetrische Bestimmung des Aluminiums und der freien Säure 47.
Alvite, röntgenspektroskopische Untersuchung auf einen Gehalt an Hafnium 345.
Ameisensäure, konduktometrische Bestimmung in Gegenwart von Essigsäure 54; titrimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Gegenwart von Essigsäure 55; in Eisessig 55.
Ammoniak, Bestimmung in sulfonierten Ölen 154.
Ammoniummagnesiumphosphat, gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Gesichtspunkt des Hexahydrats 430.
Ammonsulfat, Bestimmung der freien Schwefelsäure 274.
Amylacetatdämpfe, colorimetrische Bestimmung in Luft 35.
Amylalkohol, colorimetrische Bestimmung in Luft 35.
Analyse, quantitative, Verwendung der Röntgenstrahlen 346. — Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen, Theorie und praktische Methoden 344.
Analysenbürette. Sammelprobenehmer mit Analysenbürette für Flüssigkeiten 258.
Anatas, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Anilin, Titration mit β-Naphthylamin 179.
Anthrazit, Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 26.
Antimon 42. — Qualitative Ermittlung neben Zinn 44. — Reaktion mit Dithizon 413.
Apfelbranntwein, Vorkommen von Acrolein 375.
Appreturmittel, Unterscheidung von Schlichtmitteln 76.
Aprikosenkernöl, Farbenreaktionen 184.
Arachinsäure, Bestimmung in Fetten durch Wasserdampfdestillation 156.
Aragonit, mikrochemische Analyse 145.
Arsen 42. — Nachweis kleinster Mengen nach Gutzeit 322. — Bestimmung, in Weißmetallen 44; in organischen Substanzen 366, 369.
Arsenat, Nachweis neben Arsenit 355.
Arsenige Säure, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Arsenit, Nachweis neben Arsenat 355.
Asche, Bestimmung, in sulfonierten Ölen 149; in Mehlen und Kohlen 284.
Asphalt 303, 437.
Asphaltbitumen, Bestimmung des Gehaltes in Asphaltbitumen-Teergemischen 303.
Asphaltbitumen-Teergemische, Bestimmung des Asphaltbitumens 303.
Asphaltstoffe, Bestimmung in Braunkohlengeneratorteer 304.
Ausscheidungen des Organismus, mikroelektrolytische Bestimmung des Quecksilbers 135.

Bärlappsporen (Lycopodiumsporen) mikroskopischer Nachweis in Safran 60.
Barbitursaure Salze, Bestimmung des Natriums 365.
Barium, Nachweis 193; im systematischen Gang der Analyse 166; spektralanalytischer Nachweis in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; röntgenspektroskopischer Nachweis in Calcium- und Strontiumsalzen, z. B. in Marmor und Coelestin 345. — Halbmikrobestimmung in Barium-Hexosephosphaten 126. — Potentiometrische Titration 400. — Trennung von Strontium und Calcium 169.
Barium-Hexosephosphate, Halbmikrobestimmung des Bariums 126.
Bariumhydroxyd, Titration mit Schwefelsäure 270, 271.
Bariumsalze, röntgenspektroskopischer Nachweis von Strontium 345.
Bariumsulfat, Zusammensetzung analytischer Bariumsulfat-Niederschläge 264.
Basen, schwache, Titration mit fluorescierenden Indikatoren 179. — Titration mit Trübungindikatoren 260.
Bauxit, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Beläge, bituminöse, Untersuchung über die Einwirkung von Wärme und feinsten mineralischen Beimengungen auf die Viscositätskennzahlen 378.
Beleuchtungsapparat für die refraktometrische Untersuchung der Milch 219.

Bemusterung von zinkischen Weißlagermetallen 28.
Benzin, colorimetrische Bestimmung von Benzol 36. — Graphische Analyse 381. — Graphische Ermittlung von Butanen, anderen leichten Kohlenwasserstoffen und Pentanen 381.
Benzoesäure, Nachweis in Lebensmitteln 57. — Bestimmung 57. — Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Benzoflavin, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Benzol, Bestimmung, der Löslichkeit von Bienenwachs in Benzol 159; von Schwefelkohlenstoff 380; colorimetrische Bestimmung, in Luft 36; in Benzinen 36; spektrometrische Bestimmung in alkoholischer Lösung 364.
Benzol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 261.
Bienenwachs, Bestimmung, des Schmelzpunktes 158; des spezifischen Gewichts 158; der Säurezahl 158; der Esterzahl 158; der Verhältniszahl 158; der Löslichkeit in organischen Mitteln 159. — Untersuchung von verschiedenen Handelssorten 158. — Verhalten gegen Trichloräthylen 159.
Bier, Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 281.
Binäre Gemische, Untersuchung durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 41.
Biologische Produkte, mikrotitrimetrische Bestimmung des Kupfers 133.
Bitumen 378.
Bituminöse Beläge, Untersuchung über die Einwirkung von Wärme und feinsten mineralischen Beimengungen auf die Viscositätskennzahlen 378.
Bituminöse Emulsionen, Meyers Entemulgierungsprüfung 437.
Blei, Nachweis in Textilmaterialien 73. — Reaktion mit Dithizon 413. — Mikrochemische Bestimmung in Morogoro-Uraninit 141, 144. — Potentiometrische Titration 400. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29.
Bleicherde, Bestimmung der hydrolytischen Acidität zur Feststellung ihrer Entfärbungskraft 31.
Bleiserum, Verwendung bei der Refraktometrie der Milch 216.
Blut, Nachweis des Cholesterins 448, 449. — Bestimmung, der Milchsäure 57; des Cholesterins 441, 445; der Cholesterinester 441; des freien Cholesterins 442, 449; des Gesamtcholesterins 442, 449, 452; des Cholins 456; des Lipoidphosphors 457, 460; des anorganischen Phosphats 458; des gesamten Phosphats und des gesamten säurelöslichen Phosphats 458; der Phosphorsäureester 459; des Fettes 462. — Hydrolyse der Phosphorsäureester 459. — Blut von Milchkühen vor und nach der Geburt und Zusammenhang zwischen Geburt und Milchfieber 222.
Bombensauerstoff, Feststellung des Sauerstoffgehalts mit dem Oxymeter 35.
Bor, spektralanalytische Bestimmung in Eisen 200.
Bornit (Buntkupferkies), Bestimmung des Schwefels 107.
Branntweine, Bestimmung, des Methylalkohols 282; der Ester 374.
Braunkohle, Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 26.
Braunkohlengeneratorteer, Bestimmung der Asphaltstoffe 304.
Brennstoffe, Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 24.
Brenzcatechin, Bestimmung in Resorcin 372.
Brom, Bestimmung kleiner Mengen neben Chlor, besonders in Mineralwässern 385; indirekte Bestimmung 53.
Bromid, Bestimmung in Gegenwart von Jodid und viel Chlorid 54.
Buntkupferkies (Bornit), Bestimmung des Schwefels 107.
Butan, Bestimmung in Gasgemischen 34; physikalische Bestimmung in Gasgemischen 35. — Graphische Ermittlung in Naturbenzin 381.
Butter, Nachweis von Margarine 291. — Jodzahl irischer Butter 292. — Rhodanzahl irischer Butter 292. — Haltbarkeit ungesalzener Butter 293.
Butterfett, Nachweis 288; von Carotin 224. — Bestimmung, kleiner Jodmengen 291; der Rhodanzahl 293. — Halbmikrokennzahlen 288. — Halbmikrobuttersäurezahl 288. — Restzahl 290.

Cadmium 46. — Mikrochemische Reaktionen 117, 119; Reaktion mit Dithizon 413. — Bestimmung, in Cadmiumcyanidbädern 46; in Aluminiumlegierungen 46. — Potentiometrische Titration 400.
Cadmiumcyanidbäder, titrimetrische Bestimmung des Cadmiums 46.
Cadmiumsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Calcium, Nachweis 192; röntgenspektroskopischer Nachweis 345; Nachweis, im systematischen Gang der Analyse 166; in Textilmaterialien 73. — Gewichtsanalytische Bestimmung 81; im Abwasser 296; mikrochemische Bestimmung, in Morogoro-Uraninit 142, 144; im Aragonit 145. — Trennung, von Magnesium 81, 84; von Barium und Strontium 168.
Calciumchlorid, Bestimmung in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Calciumfluorid, Bestimmung nach Penfield 88.
Calciumoxyd, Bestimmung im Portlandzement 250.
Calciumsalze, röntgenspektroskopischer Nachweis, von Barium 345; von Strontium 345. — Trennung unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344.
Carbonate, Apparatur, zur Prüfung auf Carbonate 30; zur indirekten gewichtsanalytischen Bestimmung der Kohlensäure 30.
Carosche Säure, titrimetrische Bestimmung neben Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd 209, 212.
Carotin, Nachweis in Butterfett 224.
Casein für Industriezwecke, Bestimmung des Fettes 77. — Quellung in saurer Milch 222. — Abhängigkeit der Caseinquellung von der Acidität in künstlich und natürlich gesäuerter roher Milch bei verschiedenen Temperaturen 223. — Einfluß der Alterung und des Salzzusatzes auf die Quellung des Caseins in künstlich gesäuerter roher Milch 223. — Verwendung als Klebstoff für Stoffe 77.
Cellulose 383. — Bestimmung der Zusammensetzung der Additionsverbindungen 383. — Messung der Stärke der Oberfläche von Cellulosederivaten 384. — Extraktionsapparat 203.
Cellulosederivate, Messung der Stärke der Oberfläche 384.
Cer, mikrochemische Bestimmung 129. — Indikatoren bei der Mikrobestimmung von Cer 130. — Indikatoren zum qualitativen Nachweis des vierwertigen Cers 130.
Ceresin 155. — Nachweis von Paraffinzusätzen 302.
Cerisulfatlösung für mikrotitrimetrische Bestimmungen, Bereitung 129.
Cerussit, Nachweis mit Benzidin 360.
Ceylon-Thorianite, quantitative Mikrogesamtanalyse 142.
Chinalizarin, Verhalten zu Zirkonium, Thorium und einigen anderen seltenen Erden 247.
Chlor, Bestimmung, neben Jod und Brom 391; neben Brom 53; indirekte Bestimmung 53; in sulfonierten Ölen 150; in Milch als Vorprobe auf Wässerung 219. — Apparat zur Kontrolle des Chlor-Gehaltes von Trinkwasser 258.
Chlorid, Nachweis in Cyaniden 52.
Chlor-Milch-Wert, Ermittlung 219.
Chloroform. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Chloroform 159.
Chloroformextraktionen, Perforierapparat 203.
Chlorogensäure, Reaktionen 300. — Quantitative Bestimmung 300; in Kaffeebohnen 301; im Rohkaffee 225; in mit Wasserdampf behandeltem Kaffee 432.
p-Chlorphenol, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Chlorzahl, Bestimmung im Abwasser 295.
Cholesterin, Nachweis in Blut und Serum 448, 449. — Mikrobestimmung, im tierischen Material 440; in Blut und Serum 441, 446; im Muskel 442; in Gewebsextrakten 444; im Plasma 446; in der Galle 450; des freien Cholesterins im Blut und Serum 442, 449; des Gesamtcholesterins im Blut und Serum 442, 449, 452; Bestimmung auf Grund der Ermittlung des bei der Cholesterinfällung unverbraucht gebliebenen Digitonins 444; colorimetrische Bestimmung 445.
Cholesterinester, Bestimmung, in tierischem Material 441; in Blut und Serum 441; im Muskel 442.

Cholin, Bestimmung, in Organen 455; in Blut 456. — Fällung mit Goldchlorid 456.
Chrom, Nachweis in Textilmaterialien 73. — Spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung in Edelstählen 196. — Bestimmung, mit dem Kleinspektrographen 199; in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 201.
Chromat-Ion, fällungsanalytische potentiometrische Titration 396, 397.
Chromeisenstein, Aufschluß 342.
Chromsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Chromylchlorid, Empfindlichkeit der Reaktion 53.
Cocosfett, Nachweis 288; der Seifigkeit (Keton- oder Parfumranzigkeit) 290. — Halbmikrokennzahlen 288. — Gesamtzahl 289. — Restzahl 290.
Coelestin, röntgenspektroskopischer Nachweis von Barium 345.
Colorimeter zur Phosphatbestimmung 349.
Colorimetrie 349.
Colorimetrische Bestimmungen unter Anwendung eines besonderen Röhrchengestelles 350.
Columbit, Nachweis von Niob 421.
Cordierit, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Cumarsäure, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Cyanide, Nachweis von Chlorid 52.

Dämpfe. Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Dämpfen 40.
Dextrin, Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Dialysator zur Dialyse kleiner Flüssigkeitsmengen 348.
Dialyse 347. — Herstellung von Kollodiumhülsen 347. — Dialysator zur Dialyse kleiner Flüssigkeitsmengen 348.
1,2 - Diaminoanthrachinon - 3 - sulfosäure, Verwendung als Reagens zum Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel 19.
o-Dioxyphenole, Farbreaktion 370.
3,6-Dioxyphthalimid, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
3,6-Dioxyphthalsäuredinitril, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
3,6-Dioxyxanthon, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Disperse Systeme, Untersuchung der Oberflächengröße und Konzentration 259.
Dispersoidanalyse, Verwendung eines Pipettierapparates 205.
Dosierapparat für flüssige Materialien 258.
Durchflußextraktionsapparat, Verbesserung durch Einführung eines Zweiwegehahns am Boden des Mittelkörpers 203.

Edelmetalle, mikrochemischer Nachweis und Mikrobestimmung 113.
Edelstähle, quantitative spektrographische Analyse 196.
Eidotter, Bestimmung des Lecithins 452.
Eier, Untersuchung 298.
Einschlüsse, oxydische, in Eisen und Stahl, mikrochemischer Nachweis 121.
Eisen, mikrochemischer Nachweis, von oxydischen Einschlüssen 121; in Legierungen von Nichteisenmetallen 121; in Textilmaterialien 73. — Reaktion mit Dithizon 413. — Spektralanalytische Bestimmung des Bors 200; im Abwasser 296; jodometrische Bestimmung in Aluminium 51; mikrochemische Bestimmung, in Morogoro-Uraninit 142, 144; in Fayalit 145; in Aragonit 145. — Trennung von Nickel unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344. — Erkennung von Haarrissen 122. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29. — Eisenoxyd nach L. Brandt zur Titerstellung bei der maßanalytischen Bestimmung 233. — Geschwindigkeit der Auflösung durch Königswasser 30. — Siehe auch unter Ferrosalz.
Eisenantimonit (Schafarzikit), mikrochemische Analyse 143.
Eisenindustrie. Anwendung spektralanalytischer Methoden in der Eisenindustrie 201.
Eisenoxyd, Bestimmung im Portlandzement 250. — Eisenoxyd nach L. Brandt zur Titerstellung für die Eisenbestimmung, historischer Rückblick 233.

Eisensalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Eisessig, Bestimmung der Verunreinigungen an Wasser, Ameisensäure und höheren Homologen 55.
Eiweiß, Verwendung als Klebstoff für Stoffe 77.
Eiweißstoffe, Quellung in saurer Milch 222.
Elektrode, neue Form für die spektrographische Analyse 197.
Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen 29.
Emulsionen, bituminöse, Meyers Entemulgierungsprüfung 437.
Entemulgierungsprüfung für bituminöse Emulsionen 437.
Entfärbungskraft von Bleicherde, Bestimmung durch Ermittlung der hydrolytischen Acidität 31.
Entfärbungsmittel 31.
Entnicotinisierung des Tabaks 61.
Erdalkalimetalle, Nachweis 192.
Erden, mikrotitrimetrische Bestimmung des Kupfers 133; seltene, mikrochemische Bestimmung in Morogoro-Uraninit 142, 144; röntgenspektroskopische Untersuchung 345. — Verhalten zu Chinalizarin 247.
Erdenmineralien, röntgenspektroskopische Untersuchung auf Rhenium 345.
Erdnußöl, Nachweis und Bestimmung in Sesamöl 286.
Erdölasphalte, Wert der Jodzahl für die Konstitutionsermittlung 379.
Erweichungspunkt, Bestimmung, von Teer und Pech 378; von Wachs 159.
Erze, Anwendung der Röntgenspektroskopie bei der chemischen Analyse 344. — Korngröße von Proben 257.
Essigsäure, Nachweis 55. — Titration starker anorganischer Säuren in Essigsäure 56.
Ester, Bestimmung in Branntweinen 374.
Extinktionskoeffizienten, Ermittlung für verschiedene Spektralgebiete an Phosphatlösungen bekannter Konzentration 459.
Extraktion, kontinuierliche, mit Chloroform, Apparat 203.
Extraktionsapparate 201; mit Normalschliffverbindungen und Jenaer Glasfritten zur Extraktion großer Flüssigkeitsmengen 201; für Kautschuk, Cellulose, Fette und ähnlichen Materialien 203. — Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform 203.
Extraktionsdialysator für Arbeiten bei gewöhnlichem und vermindertem Druck 348.
Extraktionshülsenklammer, Anwendung bei Fettextraktionen 203.

Faktis, Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 27.
Farbstoffe, Nachweis in Safran 60. — Untersuchung der Farbstoffe der Milch 224.
Farbstoffindustrie. Bestimmung der Naphthalinderivate in Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie 361.
Faser, Bestimmung des löslichen Stickstoffs zur Erkennung von Beschädigungen 76.
Fayalit, mikrochemische Analyse 145.
Fergusonit, Nachweis von Niob 421.
Fermentation des Tabaks, Abnahme des Nicotins 66.
Ferro-Ionen, colorimetrische Bestimmung 263.
Ferrosalz, titrimetrische Bestimmung 263. — Trennung unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344.
Fettanalyse, Verwendung der Wasserdampfdestillation 155.
Fette 155. — Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77. — Reaktion zum Nachweis des Verderbens 156. — Bestimmung, des Lecithins 454; der Jodzahl 292; Schnellbestimmung der Acetylzahl 292; in Casein für Industriezwecke 77, in Organen 461; im Blut 462; in der Milch 464; im Kot 464. — Untersuchung 286. — Analyse unter Verwendung der Wasserdampfdestillation 155. — Extraktionsapparat 203.
Fettextraktionen, Anwendung einer Extraktionshülsenklammer 203.
Fettgemische, Nachweis und Bestimmung von Sonderölen 287.
Fettsäuren, Bestimmung durch Wasserdampfdestillation in Fetten 156; gebundene und freie, Bestimmung in sulfonierten Ölen 154.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in sulfonierten Ölen 149; in Mineralien 142, 143.

Feuchtigkeitserhaltende Mittel, Bestimmung in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Filtration, Vorrichtung zur kontinuierlichen Laboratoriumsfiltration 32.
Fischkonserven, Nachweis kleiner Mengen Hexamethylentetramin in der Konservierungsflüssigkeit 373.
Fleisch, Bestimmung von Natriumchlorid 434. — Untersuchung 434. Wasser-Protein-Verhältnis von fettfreiem Fleisch, Bedeutung für die Wurstanalyse 436. — Beurteilung des Frischezustandes 435.
Fleischwaren, Nachweis von Schwefelwasserstoff 435. — Bestimmung des Kochsalzes 435.
Flüssigkeiten, Dialysator zur Dialyse kleiner Mengen 348.
Fluor, Tüpfelreaktion 123.
Fructose, Nachweis 98.
Fuchsglas, Analyse 382.
Füllstoffe, mineralische, Bestimmung in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Funkenstativ für die Metallindustrie 201.

Gadolinite, röntgenspektroskopische Untersuchung 345.
Galactose, Nachweis 98.
Galle, Bestimmung des Cholesterins 450; nephelometrische Bestimmung 450.
Gas, Nachweis des Gasrestes bei Äthylenoxyd - (T - Gas -) Durchgasungen 38. — Bestimmung, des Butans in Gasgemischen 34; in Metallen 40. — Analyse 34. — Zehnkugelrohr zur intensiven Waschung größerer Mengen mit kleinen Mengen Absorptionsflüssigkeit 31. — Verwendung von metallischem Lithium bei der Analyse (Bestimmung von Stickstoff in inerten Gasen) 38. — Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 40. — Apparatur für die technische Gasanalyse 40.
Gasabsorption 31.
Gasanalyse, technische, Apparatur 40. — Automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 41.
Gasgemische, Bestimmung, des Butans 34; des Kohlendioxyds 36; kleiner Mengen Sauerstoff 35; kleiner Mengen von Methan 363.
Gasmessung, Methoden 424.
Gasmischungen, Kohlenwasserstoffe enthaltende, physikalische Bestimmung 34.
Gaswaschwässer, Bestimmung der Phenole 371.
Gefrierpunkt, Bestimmung von Milch 215. — Gebrauch des Hortvet-Apparates bei der Bestimmung des Gefrierpunktes in Milch 216. — Konservierung von Milchproben für die Gefrierpunktsbestimmung 220.
Gelatine, Verwendung als Klebstoff für Stoffe 77.
Gemische, niedrigsiedende, Bestimmung der verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen 34.
Gerste, Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 281.
Gerstenkaffee, Unterscheidung von Malzkaffee 301.
Geruchsstoffe gewerblichen Ursprungs, Beseitigung aus dem Wasser der Wasserversorgung 296.
Gesamtalkalinität, Bestimmung in Kesselspeisewasser 274.
Gesamtzahl, Halbmikrokennzahlen für Cocosfett 289.
Geschmacksstoffe gewerblichen Ursprungs, Beseitigung aus dem Wasser der Wasserversorgung 296.
Getreide, Untersuchung 283.
Gewebe, Nachweis geringer Kupfermengen 75. — Vereinfachung und Verfeinerung der Bestimmung von Kupfer 74.
Gewebsextrakt, Bestimmung, des Cholesterins 444; des Gesamtcholesterins 444.
Gips, Bestimmung im Zement 273.
Glas, röntgenspektroskopische Untersuchung 346. — Technische Analyse von löslichem Glas 382. — Geschmolzenes, Messung der Viscosität 383.
Glasfritten, Verwendung zum Bau von Extraktionsapparaten 201.
Glasklumpen, Analyse 382.
Glucose, Nachweis 98; in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Glühverlust, Bestimmung im Portlandzement 249.
Glycerin, Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Glycocoll, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.

Goethit, Nachweis mit Benzidin 360.
Gold, Bestimmung 213; mikroanalytische Bestimmung mittels aktivierter Kohle 131. — Tüpfelreaktion mit Kaliumjodid 115.
Goldlegierungen, mikroanalytische Untersuchung 113.
Goldscheidung, Resistenzgrenze 213.
Graulösungen, Verwendung bei Messungen mit dem Absolutcolorimeter 170.
Grenzflächenspannung zwischen den Mineralölen und den wäßrigen Elektrolytlösungen 68. — Grenzflächenspannung der mit Aktiverde behandelten Mineralöle 68. — Maß für Raffinationsgrad, Alterungszustand und Alterungsfähigkeit eines Öles 68. — Messung 69.
Gummi, Verwendung als Klebstoff für Stoffe 77.
Gummierte Stoffe, Nachweis geringer Kupfermengen 75. — Vereinfachung und Verfeinerung der Bestimmung von Kupfer 74.

Haarrisse, Erkennung im Eisen 122.
Hämatit, Nachweis mit Benzidin 360.
Härte, Bestimmung in stark chloridhaltigen Wässern 295.
Halbmikrobuttersäurezahl, Bestimmung in Butterfett 288.
Halbmikrokennzahlen von Butterfett und Cocosfett 288.
Halogene, Nachweis und Bestimmung 52. — Bestimmung in organischen Substanzen 368.
Halogen-Ionen, Nachweis 52. — Trennung mit Chloramin T 52.
Harn, titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Nicotin 12, 16.
Hartkäse, Verfolgung der Gärung mit Hilfe der Gasanalyse 223.
Hausmannit, Nachweis mit Benzidin 360.
Heber, automatischer, Entwicklung aus dem einfachen Winkelheber 258.
Heidehonig, Untersuchung 299.
Helium, Ermittlung geringer Mengen 425.
Hemicellulosen, Bestimmung in Preßlaugen der Kunstseidefabriken durch Oxydation mit Kaliumbichromat 436.
Hexahydrat des Ammoniummagnesiumphosphats, gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Gesichtspunkt des Löslichkeitsproduktes 430.
Hexamethylentetramin, Nachweis kleiner Mengen in der Konservierungsflüssigkeit von Fischkonserven 373.
Holz, konserviertes, Bestimmung des Natriumfluorids 86.
Honig, Untersuchung 299.
Honigfarben, Bestimmung 299.
Hühnereier, Frischbestimmung mit der Ultralampe 298.
Hüttenprodukte, Anwendung der Röntgenspektroskopie bei der chemischen Analyse 344.
Hundemuskel, Bestimmung des Cholesterins 442.
Hydrosulfid, acidimetrische Bestimmung neben Sulfid 180.
Hydroxylamin, Einwirkung als Fällungsmittel in neutraler oder saurer Lösung auf verschiedene Kationen 343. — Verwendung als Fällungsmittel von Kupfer-Ionen 343.
Hypochlorit, Bestimmung in stark alkalischen Lösungen 53.

Idee-Kaffee 229.
Ilmenit, Nachweis, von Niob 421; mit Benzidin 360. — Aufschluß mit Ätznatron 341.
Indikatoren 260, 263. — Anwendbarkeit von Trübungsindikatoren 260. — Fluorescierende Indikatoren 177.
Indoläthylamin, Identifizierung 369.
Industrie, chemische, automatische Gasanalyse durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 41.
Iridoplatin des Handels, Nachweis auf dem Probierstein 114. — Untersuchung 114.
Isonitroso-acetyl-amino-azobenzolkohlenwasserstoffe, Verwendung als Trübungsindikatoren 260.
Isonitroso-acetyl-m-amino-azobenzol, Verwendung als Trübungsindikator 261.
Isonitroso-acetyl-o-amino-azobenzol, Verwendung als Trübungsindikator 261.
Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol, Verwendung als Trübungsindikator 260.

Jod, Bestimmung, kleiner Mengen neben Chlor, besonders in Mineralwässern 385; in Kupferjodür 54; kleiner Mengen in Butterfett 291; Mikrobestimmung in organischen Substanzen durch Verbrennung 138. — Titration neben Jodid und Jodat 252.

Jodide, Erkennung auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 255; neben Chloriden und Bromiden 256.
Jodzahl, Bestimmung in Fetten 292. — Jodzahl irischer Butter 292. — Von Natur- und Erdölasphalten 379. — Ihr Wert für die Konstitutionsermittlung 379.

Kaffee 300. — Bestimmung, der Chlorogensäure 225; der Chlorogensäure in mit Wasserdampf behandeltem Kaffee 432. — Untersuchung 432. — Idee-Kaffee 229. — Verfälschung des indischen Kaffees 433.
Kaffeeaufgüsse, Bestimmung von Kaffein 433.
Kaffeebohnen, Bestimmung der Chlorogensäure 301.
Kaffeesäure, Reaktionen 300.
Kaffeesurrogate 300. — Prüfung 301.
Kaffein, Bestimmung 302; in Kaffeeaufgüssen 433; Bestimmung unter Verwendung eines Perforierapparates für Chloroformextraktionen 203.
Kakao, Untersuchung 432.
Kakaobutter, Verhalten unter der Quarzlampe 434.
Kakaoerzeugnisse, refraktometrische Bestimmung des Milchzuckers 217.
Kakaofett, Nachweis von Butter- und Cocosfett 290. — Restzahl von Kakaofett 290.
Kalium, Bestimmung, mit Natriumkobaltinitrit 352, 353; mit Perrheniumsäure 354; titrimetrische Bestimmung 403. — Herstellung eines jahrelang haltbaren Natriumkobaltinitritreagenses 353. — Anwendung der Galletti-Reaktion auf die Kaliumbestimmung 355.
Kaliumarsenat, Erkennung auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 256.
Kaliumchromat, Erkennung auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 256.
Kaliumferrocyanid, Verwendung als Indikator zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 263.
Kaliumperchlorat, titrimetrische Bestimmung 403.
Kaliumphosphat, Erkennung auf mit Silbernitrat imprägniertem Papier 256.
Kaltasphalte, Prüfverfahren 438.
Katalysenreaktionen, analytische Verwertung 337.
Kationen. Einwirkung von Hydroxylamin als Fällungsmittel in neutraler oder saurer Lösung auf verschiedene Kationen 343.
Kautschuk, Extraktionsapparate 203.
Kesselspeisewasser, Bestimmung, des Sulfats 274; der Gesamtalkalinität 275. — Nomogramm zur Bestimmung des Alkaligehaltes 296.
Kesselwasser, Nomogramm zur Bestimmung der Natronzahl 296.
Keto-Hexosen, Unterscheidung von den Aldo-Hexosen 96.
Ketonranzigkeit von Cocosfett, Palmkernfett und Margarine, Nachweis 290, 291.
Kichererbse als Verfälschungsmittel von Kaffee 434.
Kieselsäure, Bestimmung, im Portlandzement 249; in Seidenbeschwerungen 73; in Wasserglas 23; mikrochemische Bestimmung, in Morogoro-Uraninit 141, 144; in Fayalit 145. — Störung der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Baritlaugen 1.
Kjeldahl-Bestimmung, Gefäße mit automatischer Einstellung zum Aufbewahren und Abmessen des Aufschließungsmittels bei Stickstoffuntersuchungen 280. — Verwendung von Selen als Katalysator 282.
Klebstoffe, Erkennung zur Unterscheidung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Kleinspektrograph, Verwendung in der Spektralanalyse 199. — Kleinspektrograph für die Eisenindustrie 201. — Meßtisch für die Eisenindustrie 201.
Kobalt, Nachweis mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure 19; mikrochemischer Nachweis in Metallen mit Rubeanwasserstoffsäure 121, 122. — Mikrochemische Reaktionen 119. — Nachweis und Bestimmung mittels 1,2-Nitro-naphthols 7. — Spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung in Edelstählen 196. — Bestimmung mit dem Kleinspektrographen 199. — Erkennung neben Kupfer und Nickel 122.
Kobaltsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Kochsalz siehe Natriumchlorid.

Kohle, Bestimmung, des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 26; des Aschegehaltes 284; des Stickstoffs 381. — Untersuchung 381. — Anwendung von Selen als Katalysator bei der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohle 381. — Prüfung der Reinigungskraft von Kohlen für die Entfärbung von Weinen 31.
Kohlendioxyd, potentiometrische Bestimmung in Gasgemischen 36.
Kohlenoxyd, Bestimmung in Metallen 40.
Kohlensäure, Bestimmung 30; Bestimmung geringer Mengen 423, 424, 425; mikroanalytische Bestimmung 135; mikrochemische Bestimmung in Aragonit 146. — Apparatur zur indirekten gewichtsanalytischen Bestimmung in Carbonaten 30. — Störung der maßanalytischen Bestimmung durch den Kieselsäuregehalt der Baritlaugen 1.
Kohlenstoff, Bestimmung in Metallen durch Verbrennen derselben im elektrischen Ofen 277; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 201; benzolunlöslicher freier, Bestimmung im Steinkohlenteerpech 379; organischer, Bestimmung im Abwasser 296.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung, in Luft und niedrigsiedenden Gemischen 34; geringer Mengen in denaturiertem Alkohol 363; Bestimmung dreier gasförmiger Kohlenwasserstoffe nebeneinander durch Verbrennung 362. — Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasmischungen, physikalische Analyse 34. — Ermittlung der Bruttoformel von Kohlenwasserstoffen aus Molekulargewichts- und Wasserstoffbestimmung 362. — Trennung normaler, langkettiger Kohlenwasserstoffe bei der fraktionierten Destillation im Hochvakuum durch Röntgenstrahlenanalyse 363. — Leichte, graphische Ermittlung in Naturbenzin 381.
Koks, Bestimmung, des Stickstoffs 381; der Stabilität und Härte 382. — Anwendung von Selen als Katalysator bei der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Koks 381. — Wirkung von Fremdstoffen auf die Kokseigenschaften von Pittsburgh-Lagerkohle 381.
Kollodiumhülsen, Herstellung 347.
Kolloidchemie 259.
Kolloide, Bestimmung der Teilchengröße aus der Viscosität 206.
Kolloide Systeme, Untersuchung der Oberflächengröße und Konzentration 259.
Komplexsalze, anorganische, Bestimmung der Konfiguration mit Hilfe von Röntgenstrahlen 347.
Konservierungsflüssigkeit von Fischkonserven, Nachweis kleiner Mengen Hexamethylentetramin 373.
Konzentration von kolloiden und anderen dispersen Systemen, Untersuchung 259.
Koppit, Nachweis von Niob 421.
Korngröße von Proben aus Erz 257.
Korngrößenverteilung 204.
Kornverteilung, Bestimmung mit dem Pipettierapparat 204.
Korund, Aufschluß 342.
Kot, Bestimmung des Fettes 464.
Kreatinin, spektrophotometrische Untersuchung 17.
Kresole, Bestimmung in Kresolgemischen 372.
Kresolgemische, Bestimmung von m- und o-Kresol 372.
Kuhmilch, Unterscheidung von Ziegenmilch 221.
Kunstseidefabriken, Bestimmung der Hemicellulosen in Preßlaugen durch Oxydation mit Kaliumbichromat 436.
Kupfer 44. — Reaktion mit Dithizon 413. — Tüpfelreaktion mit Kaliumjodid 115; mikrochemische Reaktionen 116, 117, 118, 119; neben Silber 117. — Nachweis, mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure 19; auf trockenem Wege 44; mikrochemischer Nachweis in Metallen mit Rubeanwasserstoffsäure 121; in Textilmaterialien 73. — Nachweis und Bestimmung in Geweben und gummierten Stoffen 74. — Volumetrische Bestimmung mit Hilfe der Reaktion von Spacu 45; nach der Fluorid-Jodidmethode 46. — Bestimmung in organischen Substanzen (Tier- und Pflanzenteilen) 366; Mikrobestimmung in Milch 221; mikroelektrolytische Bestimmung 132; mikrotitrimetrische Bestimmung 132; in Erden, biologischen Produkten, Nahrungsmitteln 133; colorimetrische Mikrobestimmung 133; spektralanalytische Be-

stimmung in Stählen 201; spektralanalytische Bestimmung in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198. — Potentiometrische Titration 400. — Erkennung neben Nickel und Kobalt 122. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29.
Kupfer-Ionen, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Kupferjodür, Bestimmung des Jods 54.
Kupfersulfid. Formel von gefälltem Kupfersulfid 45.

Laboratoriumsapparaturen für Milchuntersuchungen 219.
Laboratoriumsfiltration, kontinuierliche, Vorrichtung 32.
Laboratoriumsstativ für die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Milch 219.
Lactose, Nachweis 98.
Lagermetalle, Bestimmung, des Zinns 43; des Arsens 44.
Lagerweißmetalle, volumetrische Bestimmung des Zinns 43; des Arsens 44.
Lebensmittel, Nachweis der Benzoesäure 57. — Bestimmung der Benzoesäure 58. — Einfluß des Magnesiumgehaltes auf die Krebssterblichkeit 296.
Lecithin, Bestimmung, in Eidotter vom Hühnerei 452; in Fetten 454.
Legierungen, unedle, mikroanalytische Untersuchung 113. — Spektrallinienphotometer für die Schnellanalyse von Legierungen 198.
Legierungszusätze, chemische Identifizierung 120.
Leim, Verwendung als Klebstoff für Stoffe 77.
Leinöl. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Leinöl 159.
Leucin, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Limonit, Nachweis mit Benzidin 360.
Linolsäure, Bestimmung in Butter 293.
Lipoide, Bestimmung im tierischen Material 439.
Lipoidphosphor, Bestimmung im Blut 457, 460.
Lithium, Nachweis und Bestimmung 355. — Flammenspektroskopische Unterscheidung von Strontium 30. — Verwendung von metallischem Lithium bei der Analyse von Gasen (Bestimmung von Stickstoff in inerten Gasen) 38.
Löslichkeitsprodukt des Hexahydrats von Ammoniummagnesiumphosphat bei der gravimetrischen Bestimmung des Phosphat-Ions 430.
Lösungsrefraktionszahl zur Bestimmung von Öl in Paraffin 160.
Luft, Bestimmung der verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen 34; colorimetrische Bestimmung, von Amylalkohol und Amylacetatdämpfen 35; von Benzol 36; analytische Bestimmung der bei der Luftuntersuchung nach dem Glokkenverfahren erhaltenen Salzsäure 36.
Lycopodiumsporen (Bärlappsporen), mikroskopischer Nachweis im Safran 60.

Magermilch, Phosphatidgehalt 222.
Magnetit, Nachweis mit Benzidin 360.
Magnesium, Nachweis in Textilmaterialien 73. — Bestimmung kleinster Mengen in reinen Magnesiumsalzlösungen und in Gegenwart von Calcium 124, 126; Mikrobestimmung, in Morogoro-Uraninit 144; in Fayalit 145; in Aragonit 145; spektralanalytische Bestimmung in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198. — Trennung, von Calcium 81, 84; von Aluminium und Phosphorsäure unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344. — Einfluß des Magnesiumgehaltes von Lebensmitteln und Wässern auf die Krebssterblichkeit 296.
Magnesiumchlorid, Bestimmung in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Magnesiumoxyd, Bestimmung im Portlandzement 250.
Magnesiumsulfat, Bestimmung sehr geringer Mengen 423.
Mais, Bestimmung in Weizenmehl 283. — Biuretreaktion 283.
Maltol, colorimetrische Bestimmung zur Unterscheidung von Malzkaffee und anderen Röstprodukten 301.
Malzkaffee, Unterscheidung von Gerstenkaffee 301. — Colorimetrische Bestimmung des Maltols zur Unterscheidung von Malzkaffee und anderen Röstprodukten 301.
Mandelöl, Farbreaktionen 184.
Mangan, Reaktion mit Dithizon 413. — Nachweis durch katalytische Oxydation zu Permanganat in al-

kalischer Lösung 338. — Spektralanalytische Bestimmung, mit dem Kleinspektrographen 199; in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; in Stählen 201; Mikrobestimmung in Fayalit 145. — Potentiometrische Titration 400.
Manganit, Nachweis mit Benzidin 360.
Manganosalze, Trennung unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344.
Manganosulfat. Zusammensetzung des aus der Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat entstehenden Niederschlags 342.
Margarine, Nachweis, der Seifigkeit 290; in Butter 291.
Marmelade, Untersuchung 298. — Kontrolle des Wassergehaltes bei der Herstellung 298.
Marmor, röntgenspektroskopischer Nachweis von Barium 345.
Maschinenindustrie. Anwendung spektralanalytischer Methoden in der Maschinenindustrie 201.
Maßanalyse, potentiometrische, Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion 396.
Material, tierisches, Bestimmung, der Lipoide und ihrer Bestandteile 439; des Cholesterins 440; der Cholesterinester 441. — Flüssiges, automatischer Probenehmer und Dosierapparat 258.
Mehl, Bestimmung des Aschegehaltes 284. — Untersuchung 283.
Mercurisalze, mikrochemischer Nachweis neben Mercurosalzen 119.
Mercurosalze, mikrochemischer Nachweis neben Mercurisalzen 119.
Messing, mikrochemischer Nachweis von metallischem Eisen 121.
Meßspritze für analytische Zwecke 240.
Metalle, mikrochemischer Nachweis 120; des Platins 113; des Kupfers 121; von Nickel 121, 122; von Kobalt 121, 122; geringster Spuren durch physikalische Entwicklung 122. — Bestimmung, von Gasen 40; des Kohlenstoffs durch Verbrennen im elektrischen Ofen 277; in Textilmaterialien 73. — Spektralanalytische Untersuchung 201. — Reine, röntgenographische Untersuchung 346. — Ermittlung geringer Mengen 424. — Gelöste Metalle, neue Elektrodenform für die spektrographische Analyse 197. — Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse 396.
Metall-Ionen, fällungsanalytische potentiometrische Titration unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden 396.
Metallische Spuren, Nachweis geringster Mengen durch physikalische Entwicklung 122.
Metallsulfate. Quantitative Trennung wasserfreier Gemische von Metallsulfaten durch thermische Zersetzung 343.
Metallüberzüge, mikroanalytische Untersuchung 113.
Metallurgische Proben, Bedeutung der Teilchengröße 258.
Metallverbindungen, organische 365.
Methan, Bestimmung kleiner Mengen in Gasgemischen 363.
β-Methyläsculetin, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Methylalkohol, Nachweis der Giftigkeit 282. - Bestimmung in Branntweinen 282.
Mikrochemie 111.
Milch, Nachweis, ungenügend pasteurisierter Milch 221; der wieder aufgelösten Trockenmilch 224. — Bestimmung, des Gefrierpunktes 215; von Chlor als Vorprobe auf Wässerung 219; des Proteins 221; von Phosphatiden 222; des Fettes 464; des Stickstoffs nach Kjeldahl 281; refraktometrische Bestimmung des Milchzuckers 217; Mikrobestimmung des Kupfers 221. — Untersuchung 215. — Identifizierung von pasteurisierter, gekochter und sterilisierter Milch 221. — Unterscheidung zwischen Kuhmilch und Ziegenmilch 221. — Untersuchungen über ölig-talgige, schmirgelige Veränderungen der Milch 222. - Gebrauch des Hortvet-Apparates bei der Bestimmung des Gefrierpunktes 216. — Verwendung des Bleiserums bei der Refraktometrie 216. — Laboratoriumsapparaturen 219. — Laboratoriumsstativ für die Bestimmung des spezifischen Gewichts 219. - Beleuchtungsapparat für refraktometrische Bestimmungen 219. — Taschenapparat zum Nachweis einer Erhitzung der Milch 219. — Quellung der Eiweißstoffe und des Caseins in saurer Milch 222. —

Einfluß der Alterung und des Salzzusatzes auf die Quellung des Caseins in künstlich gesäuerter roher Milch 223. — Abhängigkeit der Caseinquellung von der Acidität in künstlich und natürlich gesäuerter roher Milch bei verschiedenen Temperaturen 223. — Einfluß der thermischen Vorbehandlung der Milch auf die Quellung 223. — Abhängigkeit der Albuminquellung von der Acidität bei verschiedenen Temperaturen 223. — Farbstoffe der Milch 224.

Milchprobe, Konservierung für die Bestimmung des Gefrierpunktes 220.

Milchprodukte, Bestimmung des Phosphatids 222. — Untersuchung 215.

Milchschokolade, Bestimmung des Milchzuckers 218.

Milchsäure, Nachweis 57. — Bestimmung im Blut 57.

Milchzucker, refraktometrische Bestimmung in Milch und Kakaoerzeugnissen 217.

Mineralien, Nachweis von Tantal und Niob 415, 421. — Bestimmung des Schwefels 101. — Trennung der Phasen mittels der Zentrifuge 204. — Mikrochemische Analyse 141, 144; quantitative Analyse kleiner Mengen 409, 415. — Untersuchung unter Anwendung von Benzidin 360.

Mineralöle 68. — Potentiometrische Titration der Acidität mit der Antimonelektrode 71. — Änderung der spektralen Eigenschaften, die die Alterung der Mineralöle begleiten 70. — Grenzflächenspannung zwischen den Mineralölen und den wäßrigen Elektrolytlösungen 68. — Grenzflächenspannung der mit Aktiverde behandelten Mineralöle 68. — Oberflächenaktivität der Mineralöle 68.

Mineralogie, Anwendung der Phasentrennung mittels der Zentrifuge 204.

Mineralstoffe (Füllstoff), Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.

Mineralwässer, Bestimmung, kleiner Mengen Jod und Brom neben Chlor 385; der Halogene 391.

Mischmehle. Vergleich der Backfähigkeit von Mischmehlen und deren Komponenten 285.

Mittel, organische. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in organischen Mitteln 159.

Molybdän, mikrochemischer Nachweis 113. — Spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung in Edelstählen 196. — Bestimmung, in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; mit dem Kleinspektrographen 199; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 201.

Molybdänglanz, röntgenspektroskopische Untersuchung auf Kupfer 345.

Molybdat-Ion, fällungsanalytische potentiometrische Titration 396, 398.

Monazit, Aufschluß mit Ätznatron 342.

Monazitsand, röntgenspektroskopische Untersuchung auf Thorium 345.

Monoamine, Unterscheidung von Polyaminen 370.

Monophenole, Unterscheidung von Polyphenolen 370.

Morogoro-Uraninit, mikrochemische Analyse 141.

Morphin, Farbreaktion 439.

Multiplikationsverfahren 424.

Muskel, Bestimmung, des freien Cholesterins 442; der Cholesterinester 442, 443.

Myristinsäure, Bestimmung in Fetten durch Wasserdampfdestillation 156.

Nahrungsmittel, mikrotitrimetrische Bestimmung des Kupfers 133.

Naphthalinderivate, Bestimmung in Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie 361.

Naphthene, Bestimmung in niedrigsiedenden Gasgemischen 34.

Naphtholderivate 365.

Naphthole 365.

β-Naphthol, Nachweis 365.

β-Naphtholsulfosäuren, potentiometrische Verfolgung der Bromaufnahme 365.

α-Naphthylamin, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.

β-Naphthylamin, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.

Natrium, Bestimmung, in Aluminium 51, 52; in barbitursauren Salzen 365; in Pflanzenaschen 351; volumetrische Bestimmung 350; colorimetrische Bestimmung 351. — Anwendbarkeit der Magnesium-Uranylacetat-Fällung auf die Bestimmung kleiner Mengen 351.

Natriumchlorid, Bestimmung, in Pökelfleisch 434; in Fleisch und Fleischwaren 435.

Natriumchromat als Maßflüssigkeit für die potentiometrische Titration 402.
Natriumfluorid, Bestimmung, nach Penfield 86; in konserviertem Holz 86.
Natriumwolframat als Maßflüssigkeit für die potentiometrische Titration 402.
Natronzahl, Nomogramm zur Bestimmung im Kesselwasser 296.
Naturasphalt, Wert der Jodzahl für die Konstitutionsermittlung 379.
Naturbenzin, graphische Ermittlung von Butanen, anderen leichten Kohlenwasserstoffen und Pentanen 381. — Graphische Analyse 381.
Nephelometrische Titrationen, Genauigkeit 259.
Nichteisenmetalle. Legierung von Nichtmetallen, mikrochemischer Nachweis von metallischem Eisen 121.
Nickel, Nachweis mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure 19; mikrochemischer Nachweis in Metallen mit Rubeanwasserstoffsäure 121, 122. — Mikrochemische Reaktionen 119. — Spektralanalytische Bestimmung, in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; in Stählen 201. — Trennung von Eisen unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344. — Erkennung neben Kupfer und Kobalt 122. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29. — Geschwindigkeit der Auflösung durch Königswasser 30.
Nickel-Chromnickel-Thermoelemente, Alterung 426.
Nickelsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Nicotin, titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen 12; neben Pyridin im Tabakrauch 15; im Harn 12, 16; in Tabakrauch 62. — Apparatur zur Bestimmung des Nicotins im Rauch 60, 62. — Abnahme bei der Fermentation des Tabaks 66. — Flüchtigkeit 67.
Niob, Nachweis, als Niob(3)-Alizarinlack 418; in Mineralien 415, 421.
Niobate, mikrochemischer Nachweis in Morogoro-Uraninit 141.
Nitrit, Bestimmung im Nitritpökelsalz 434.
Nitritpökelsalz, Bestimmung von Nitrit 434.
Nitrocelluloselösungsmittel, Bewertung 383.
1,2-Nitronaphthol, Verwendung als Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Kobalt 7.
Nitroverbindungen 369. — Farbreaktionen organischer Nitroverbindungen mit Ammoniak und Kalilauge in Alkohol- und Acetonlösung 369.

Oberfläche von Cellulosederivaten, Messung der Stärke 384.
Oberflächenaktivität der Mineralöle 68.
Oberflächengröße von kolloiden und anderen dispersen Systemen, Untersuchung 259.
Obstblütenhonig, Untersuchung 299.
Öle, Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77; sulfonierte, Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77. — Bestimmung in Paraffin 160; sulfonierte, Bestimmung, der organisch gebundenen Schwefelsäure 152; der Gesamtschwefelsäure 152; der anorganisch gebundenen Schwefelsäure 153; der neutral gebundenen Schwefelsäure 154. — Sulfonierte, Analyse 146. — Grenzflächenspannung ein Maß für den Raffinationsgrad, den Alterungszustand und die Alterungsfähigkeit eines Öles 68. — Lösungsrefraktionszahl zur Bestimmung in Paraffin 160.
Ölsäure, Bestimmung in Butter 293.
Olefine, gasanalytische Bestimmung durch Hydrierung 34.
Organe, Bestimmung, des Fettes 461; des Cholesterins und der Cholesterinester 450; des Cholins 455.
Organische Metallverbindungen 365.
Organische Mittel. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in organischen Mitteln 159.
Organische Substanzen, Bestimmung, des Kupfers 366; des Arsens 366, 369; der Halogene 368; des Wismuts 369; des Schwefels 369; Mikrobestimmung des Jods 138.
Organische Verbindungen, Bestimmung, durch Oxydation mit Chromsäure 360; des Quecksilbers 367, 368.

Organismus, mikroelektrolytische Bestimmung des Quecksilbers in den Ausscheidungen 135.
Osmiridium, röntgenspektroskopische Untersuchung 345.
Osmium, Nachweis durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen 338.
Oxydische Einschlüsse in Eisen und Stahl, mikrochemischer Nachweis 121.
Oxydische Verbindungen, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Oxymeter, Prüfgerät zur Feststellung von Sauerstoff im Bombensauerstoff 35.
Ozokerit, Bewertung durch Bestimmung des Retentionseffektes 379.

Packpapier, Mikrobestimmung reduzierbarer Schwefelverbindungen 136.
Palladium, Nachweis durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen 337. — Tüpfelreaktion, mit Kaliumjodid 115; neben Platin 115.
Palladoplatin des Handels, Nachweis auf dem Probierstein 114.
Palmitinsäure, Bestimmung in Fetten durch Wasserdampfdestillation 156.
Palmkernfett, Nachweis der Seifigkeit (Keton- oder Parfumranzigkeit) 290.
Paraffin, Nachweis des Zusatzes zu Ceresin 302. — Bestimmung, von Öl 160; in niedrigsiedenden Gasgemischen 34. — Lösungsrefraktionszahl zur Bestimmung von Öl 160.
Parfumranzigkeit von Cocosfett, Palmkernfett und Margarine, Nachweis 290, 291.
Pastillen, Bestimmung des Gehaltes an Quecksilberoxycyanid 77.
Pech 378.
Pentan, physikalische Bestimmung in Gasmischungen 35. — Graphische Ermittlung in Naturbenzin 381.
Perchlorate, titrimetrische Bestimmung 403.
Perforierapparat für Chloroformextraktionen 203.
Permanganat. Zusammensetzung des aus der Reaktion zwischen Permanganat und Manganosulfat entstehenden Niederschlags 342.
Persulfate, acidimetrische Bestimmung 207.
Petroläther. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Petroläther 159.
Pfannenmaterial, spektralanalytische Bestimmung des Siliciums 200.
Pfirsichkernöl, Farbenreaktionen 184.
Pflanzenasche, Bestimmung des Natriums 351.
Pflanzengewebe, Nachweis kleinster Spuren Quecksilber 367.
Pflanzenteile, Bestimmung des Kupfers 366.
Pflaumenmus, Nachweis von Trockenpflaumen 376. — Kontrolle des Wassergehaltes bei der Herstellung 298.
Phasen, Trennung mittels der Zentrifuge 204.
Phenole 370. — Farbreaktionen der technisch wichtigsten Phenole 370. — Colorimetrische Bestimmung 370; in Gaswaschwässern 371; in Resorcin 371. — Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren. 262. — Empfindlichkeit von Reagenzien zur Prüfung auf Phenol 370.
Phenylessigsäure, Bestimmung 58.
p_H-Wert, Bestimmung in sulfonierten Ölen 149; colorimetrische Bestimmung in Wasser bei höheren Temperaturen 89.
Phosphat, anorganisches, Bestimmung, im Blut 458; des gesamten Phosphats und des gesamten säurelöslichen Phosphats 458. — Ermittlung der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Spektralgebiete an Phosphatlösungen bekannter Konzentration 459. — Colorimeter zur Bestimmung 349.
Phosphatide, Bestimmung in Milch und Milchprodukten 222.
Phosphat-Ion, gravimetrische Bestimmung vom Gesichtspunkt des Löslichkeitsproduktes des Hexahydrats des Ammoniummagnesiumphosphats 430.
Phosphor, Bestimmung, im Abwasser 296; der organischen Phosphorverbindungen im Blut 457; Mikrobestimmung 140.
Phosphorkupfer, mikrochemischer Nachweis von Phosphorseigerungen 121.
Phosphorsäure, Mikrobestimmung mit Strychninmolybdat 140; Bestimmung in Seidenbeschwerungen 73. — Trennung, unter Verwendung von Quecksilberammoniakverbindungen 344; von Magnesium 344.

Phosphorsäureester, Bestimmung im Blut 459. — Hydrolyse im Blut 459.
Phosphorseigerungen, Nachweis 120. — Erkennung neben Schwefelseigerungen 120.
Pipettierapparat zur Bestimmung der Kornverteilung 205.
Plasma, Bestimmung, des Cholesterins 446; des freien Cholesterins 449.
Platin, Nachweis durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen 338; mikrochemischer Nachweis in Metallen 113. — Annähernde quantitative Bestimmung nach der Tüpfelmethode 188. — Tüpfelreaktion, mit Kaliumjodid 115; neben Palladium 115.
Platinerze, röntgenspektroskopische Untersuchung 345.
Platinmetalle, Nachweis durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen 337.
Platinsalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Plumbocalcit, Nachweis mit Benzidin 360.
Pökelfleisch, Bestimmung von Natriumchlorid 434.
Polyamine, Unterscheidung von Monoaminen 370.
Polyphenole, Unterscheidung von Monophenolen 370.
Portlandzement, Bestimmung, des Glühverlustes 249; der Kieselsäure 249; des Eisenoxyds 250; des Aluminiumoxyds 250; des Calciumoxyds 250; des Magnesiumoxyds 250; des Sulfats 251. — Schnellanalyse 249.
Potentiometrische Maßanalyse, Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion 396.
Potenzierungsverfahren 424.
Preßlaugen der Kunstseidefabriken, Bestimmung von Hemicellulosen durch Oxydation mit Kaliumbichromat 436.
Proben, metallurgische, Bedeutung der Teilchengröße 258.
Probenahme 257. — Erfordernisse für eine richtige Probenahme zur Ermittlung des Durchschnittsgehaltes von Roherzen und des Aufbereitungserfolges 257.
Probenehmer, automatischer, für flüssige Materialien 258.
Produkte, biologische, mikrotitrimetrische Bestimmung des Kupfers 133.
Propan, physikalische Bestimmung in Gasmischungen 35.
Protein, Bestimmung in Milch 221.
Protein-Wasser-Verhältnis von fettfreiem Fleisch, Bedeutung für die Wurstanalyse 436.
Psylomelan, Nachweis mit Benzidin 360.
Pufferlösungen, Bestimmung der Säurestufe mit Trübungsindikatoren 260.
Pyrit, Bestimmung des Schwefels 428. — Aufschluß 429.
Pyrolusit, Nachweis mit Benzidin 360.

Quecksilber, mikrochemischer Nachweis 118, 119; Nachweis kleinster Spuren in Pflanzengeweben 367, 368. — Bestimmung, des Gesamtquecksilbers in Quecksilberoxycyanidpastillen 79; in organischen Verbindungen 367, 368; mikroelektrolytische Bestimmung 134; in Ausscheidungen des Organismus 135. — Reaktion mit Dithizon 413. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29. — Apparat zur Bestimmung in organischen Verbindungen 367. — Siehe auch unter Mercuri- und Mercurosalze.
Quecksilberammoniakverbindungen, Verwendung in der quantitativen Analyse 344.
Quecksilberoxycyanid, Bestimmung in Quecksilberoxycyanidpastillen 77. — Löslichkeit in Lösungen der verschiedenen Füllmittel 80. — Einwirkung des Eisens auf Quecksilberoxycyanidlösungen 80.
Quecksilberoxycyanidpastillen, Gehaltsbestimmung 77, 79; des Quecksilberoxyds 79; des gesamten Quecksilbers 79.
Quecksilberoxyd, Bestimmung in Quecksilberoxycyanidpastillen 79. — Löslichkeit in Lösungen der verschiedenen Füllmittel 80.
Quecksilberthermometer, Verbesserungen zum Ablesen 426.

Raffinationsgrad. Grenzflächenspannung ein Maß für den Raffinationsgrad eines Öles 68.
Rahm, Phosphatidgehalt 222.
Raum, Konstanthalten der Temperatur 427.
Reaktionen, chemische, Empfindlichkeitsstudien 29.

Refraktometrie der Milch, Verwendung des Bleiserums 216.
Reinigungskraft von Kohlen für die Entfärbung von Weinen 31.
Resistenzgrenze bei der Goldscheidung 213.
Resorcin, Bestimmung, der Phenole 371; des Brenzcatechins 372. — Untersuchung im Fabrikationsbetrieb 371.
Resorufin, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Restzahl, Kennwert für Cocosfett 290.
Retentionseffekt, Bestimmung zur Ozokeritbewertung 379.
Rhenium, mikrochemischer Nachweis 119.
Rhodanid, volumetrische Bestimmung mit Jod oder Jodat 355. — Verwendung von Ammoniak als Puffer bei der Bestimmung von Rhodanid 358.
Rhodanzahl irischer Butter 292.
Röhrchengestell für colorimetrische Bestimmungen 350.
Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke 346.
Röntgenspektroskopie 344. — Anwendung zur Unterstützung der chemischen Analyse von Erzen und Hüttenprodukten 344.
Röntgenstrahlen, Verwendung, in der chemischen Analyse 344; in der quantitativen Analyse 346, 347. — Verwendung des Absorptionsvermögens monochromatischer Röntgenstrahlen 347.
Röstprodukte. Colorimetrische Bestimmung des Maltols zur Unterscheidung von Malzkaffee und anderen Röstprodukten 301.
Roherze, Ermittlung des Durchschnittsgehaltes und des Aufbereitungserfolges für eine richtige Probenahme 257.
Rohkaffee, Bestimmung der Chlorogensäure 225.
Rohrzucker, Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77. — Bestimmung im Safran 59.
Rosmarinöl. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Rosmarinöl 159.
Rückenmarkflüssigkeit. Kolloidreaktion der Rückenmarkflüssigkeit unter Anwendung von Trübungsindikatoren 260.
Ruthenium, Nachweis durch katalytische Reduktion von Nickelsalzen 338.
Rutil, Aufschluß mit Ätznatron 341.

Saccharose, Nachweis 98.
Säure, freie, titrimetrische Bestimmung in Aluminiumsalzlösungen 47. — Schwache, Titration, mit fluorescierenden Intikadoren 179; mit Trübungsindikatoren 260. — Titration starker, anorganischer Säuren in Essigsäure 56.
Säurezahl, Bestimmung in sulfonierten Ölen 148.
Safran, Nachweis von Stärke, Lycopodiumsporen (Bärlappsporen) und von Farbstoffen 60. — Bestimmung des Rohrzuckers 59. — Verfälschung 59. — Feststellung der Verfälschung mittels der Capillaranalyse 60.
Salicylaldehyd, Trennung von Salicylsäure und Saligenin 58.
Salicylsäure, Bestimmung neben Salzsäure und Schwefelsäure 58. — Trennung von Salicylaldehyd und Saligenin 58.
Saligenin, Trennung von Salicylaldehyd und Salicylsäure 58.
Salpetersäure, Bestimmung der Schwefelsäure 276.
Salzsäure, analytische Bestimmung bei Luftuntersuchungen nach dem Glockenverfahren 36.
Sammelprobenehmer mit Analysenbürette für Flüssigkeiten 258.
Sauerstoff, Bestimmung kleiner Mengen in Gasgemischen 35. — Feststellung des Sauerstoffgehalts von Bombensauerstoff mit dem Oxymeter 35.
Schädigungen, chemische, von Wolle, Aufdeckung und Beurteilung 76.
Schafarzikit (Eisenantimonit), mikrochemische Gesamtanalyse 143.
Schlamm salzhaltiger Seen, Analyse 377.
Schlichte, Bestimmung durch Entschlichten 76.
Schlichterei 76.
Schlichtmittel, Unterscheidung von Appreturmitteln 76.
Schmelzpunkt von Wachs, Bestimmung 159.

Schwefel, Bestimmung, des Gesamtschwefels in Brennstoffen durch Verbrennung derselben in der calorimetrischen Bombe 24; im Abwasser 296; in organischen Substanzen 369; in Sphalerit und anderen Mineralien 101; in Pyriten 428; Mikrobestimmung reduzierbarer Schwefelverbindungen in Zellstoff, Packpapier und Viscosefäden 136.
Schwefelkies, Bestimmung kleiner Selenmengen 305.
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Benzol 380.
Schwefelsäure, Gesamtschwefelsäure, Bestimmung in sulfonierten Ölen 152; organisch gebundene, Bestimmung in sulfonierten Ölen 152; anorganisch gebundene, Bestimmung in sulfonierten Ölen 153; neutral gebundene, Bestimmung in sulfonierten Ölen 154; gebundene, Bestimmung als Bariumsulfat in Gegenwart von Chromichlorid 270; freie, Bestimmung in Ammoniumsulfat 274; in Salpetersäure 276. — Titration mit Bariumhydroxyd 270, 271. — Natriumrhodizonat als Indikator bei der mikrotitrimetrischen Bestimmung 275.
Schwefelseigerungen, Erkennung neben Phosphorseigerungen 120.
Schwefelverbindungen, reduzierbare, Mikrobestimmung in Zellstoff, Packpapier und Viscosefäden 136.
Schwefelwasserstoff, Nachweis in Fleischwaren 435. — Bestimmung in Seeschlamm 378. — Arbeitsweise mit Schwefelwasserstoff in der qualitativen Analyse 21. — Apparat zur Herstellung 21.
Schweflige Säure, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat mit Fuchsin 277.
Schweinefett, Nachweis von Butter- und Cocosfett 290. — Restzahl von Schweinefett 290.
Schweineschmalz, Nachweis von Alkali 286.
Seen, salzhaltige, Analyse des Schlamms 377.
Seeschlamm, Bestimmung von Schwefelwasserstoff 378.
Seidenbeschwerungen, Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure 73.
Seifen, Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Seifigkeit, Nachweis in Cocosfett, Palmkernfett und Margarine 290.
Selen, Bestimmung kleiner Mengen in Schwefelkiesen 305. — Verwendung als Katalysator für die Kjeldahlbestimmung 282.
Selenocyanide, potentiometrische Bestimmung 331; argentometrische Bestimmung mit Adsorptionsindikatoren nach Fajans 335.
Seltene Erden, Verhalten zu Chinalizarin 247.
Serum, Nachweis des Cholesterins 448, 449. — Bestimmung, der Cholesterinester 441; des freien Cholesterins 442, 449; des Gesamtcholesterins 442, 449. — Kolloidreaktionen des Serums unter Anwendung von Trübungsindikatoren 260.
Sesamöl, Nachweis und Bestimmung von Erdnußöl 286.
Silber, Nachweis durch katalytische Reduktion von Mangan(3)- und Cer(4)-salzen 339; mikrochemischer Nachweis 116. — Mikrochemische Reaktion 117; neben Kupfer 117. — Reaktion mit Dithizon 413. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29.
Silberchlorid, nephelometrische Untersuchung des Silberchloridsols 259.
Silbersulfat, Bestimmung sehr geringer Mengen 423.
Silicate, flüssige, Analyse 382. — Aufschluß mit Ätznatron 341.
Silicium, Bestimmung in Aluminium und Silicium-Aluminium-Legierungen 49; spektralanalytische Bestimmung, in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; mit dem Kleinspektrographen 199; im Pfannenmaterial 200; in Stählen 201.
Silicium-Aluminium-Legierungen, Bestimmung des Siliciums 49.
Siliciumeisen, Verhalten gegen Königswasser 30.
Sinalbin, Verwendung als Indikator 262.
Solanin, Nachweis 439.
Sonderöle, Nachweis und Bestimmung in Fettgemischen 287.
Soxhletextraktionsapparat zur Aufarbeitung größerer zu extrahierender Mengen 202.
Spektralanalyse, quantitative 196.

Spektrallinienphotometer für die Schnellanalyse von Legierungen 198.
Spezifisches Gewicht, Apparatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von staubförmigen Substanzen 32. — Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen 40.
Sphalerit, Bestimmung des Schwefels 101.
Spritessig, Unterscheidung von Weinessig 373.
Stärke, Nachweis in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Stärkekörner, mikroskopischer Nachweis im Safran 60.
Stahl, mikrochemischer Nachweis von oxydischen Einschlüssen 121. — Auflösung durch Königswasser 30. — Apparatur zur spektralanalytischen Untersuchung 201.
Staubförmige Substanzen, Apparatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 32.
Stearinsäure, Bestimmung in Fetten durch Wasserdampfdestillation 156.
Steinkohlenteerpech, Bestimmung des benzolunlöslichen freien Kohlenstoffs 379.
Stickstoff, Bestimmung, nach Kjeldahl 281; in Gerste, Würze, Bier und Milch 281; im Abwasser 296; in Kohle und Koks 381; in Metallen 40; in inerten Gasen unter Verwendung von metallischem Lithium 38; löslicher, Bestimmung zur Erkennung von Faserbeschädigungen 76. — Ermittlung geringer Mengen 425. — Anwendung von Selen als Katalysator bei der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung in Kohle und Koks 381. — Verwendung von Selen als Katalysator für die Kjeldahlbestimmungen 282. — Gefäße mit automatischer Einstellung zum Aufbewahren und Abmessen des Aufschließungsmittels bei Stickstoffuntersuchungen nach Kjeldahl 280. — Sauerstoffreier, Herstellung 35. — Abänderung der Destillationsapparatur zur Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak nach Parnas-Wagner 138.
Stoffe, gummierte, Nachweis geringer Kupfermengen 74. — Vereinfachung und Verfeinerung der Bestimmung von Kupfer 74. — Ermittlung kleiner Mengen 423. — Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Strontium, Nachweis 193; im systematischen Gang der Analyse 166; röntgenspektroskopischer Nachweis in Calcium- und Bariumsalzen 345. — Mikrochemische Bestimmung in Aragonit 146. — Potentiometrische Titration 400. — Trennung von Barium und Calcium 169. — Flammenspektroskopische Unterscheidung von Lithium 30.
Strontiumsalze, röntgenspektroskopischer Nachweis von Barium 345.
Substanzen, organische, Bestimmung des Kupfers 366; des Arsens 366, 369; der Halogene 368; des Wismuts 369; des Schwefels 369; Mikrobestimmung des Jods 138. — Staubförmige, Apparatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 32.
Substanzgemische, feste, graphisches Verfahren zur Berechnung der Trennungsmöglichkeiten 31.
Sulfat, Bestimmung 264; volumetrische Bestimmung 273; in wasserlöslichen Sulfaten 274; in Kesselspeisewasser 274, 275; im Portlandzement 251; nephelometrische Mikrobestimmung 137. — Natriumrhodizonat als Indikator bei der mikrotitrimetrischen Bestimmung 275. — Siehe auch unter Sulfat-Ion.
Sulfat-Ion, Fällung aus reinen Lithiumsulfatlösungen in starker Verdünnung 269. — Einfluß von Aluminium auf die Fällung mit Barium 49. — Siehe auch unter Sulfat.
Sulfhydrat siehe Hydrosulfid.
Sulfid, acidimetrische Bestimmung neben Hydrosulfid 180.
Sulfit, Nachweis durch induzierte Oxydation von Nickelhydroxyd 340. — Jodometrische Bestimmung 359.
Sulfit-Ion, Nachweis in Gegenwart von Thiosulfat mit Fuchsin 277.
Sulfonierte Öle, Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77. — Bestimmung, der organisch gebundenen Schwefelsäure 152; der Gesamtschwefelsäure 152; der anorganisch gebundenen Schwefelsäure 153; der neutral gebundenen Schwefelsäure 154. — Analyse 146.

Suspendierte Teilchen, Auswaschen 206.
Systeme, kolloide und andere disperse, Untersuchung der Oberflächengröße und Konzentration 259.

Tabak, Bestimmung des Nicotins 62. — Apparatur zur Bestimmung des Nicotins 60, 62. — Entnicotinisierung 61. — Nicotinabnahme bei der Fermentation des Tabaks 66.
Tabakrauch, Bestimmung, des Nicotins neben Pyridin 15; des Nicotins 62. — Untersuchung 65. — Apparatur zur Bestimmung im Rauch 60, 62. — Wirkung von Adsorptionsmitteln 65. — Einfluß von Kohlenhydraten auf die Zusammensetzung des Rauches 66.
Tantal, Nachweis, durch hydrolytische Abscheidung der Tantalsäure 416; in Mineralien 415.
Tantalate, mikrochemischer Nachweis in Morogoro-Uraninit 141.
Tantalit, Nachweis von Niob 421.
Taschenapparat zum Nachweis einer Erhitzung der Milch 219.
Teer 378.
Teerstraßendecken, Analyse 379.
Teilchen, suspendierte, Auswaschen 206.
Teilchengröße, Bedeutung bei metallurgischen Proben 258. — Von Kolloiden, Bestimmung aus deren Viscosität 206.
Temperatur, Konstanthalten in einem größeren Raum 427.
Temperaturmessung 425.
Temperaturregulierung 425. — Selbsttätige, mit Widerstandsthermometer, Spiegelgalvanometer und optischem Relais 426.
Ternäre Gemische, Untersuchung durch Wärmeleitfähigkeitsmessung 41.
Terpentinöl. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Terpentinöl 159.
Tetrachlorkohlenstoff. Bestimmung der Löslichkeit von Bienenwachs in Tetrachlorkohlenstoff 159.
3,6-Tetramethyldiaminoxanthon, Verwendung als fluorescierender Indikator 178.
Textilmaterialien, Nachweis von Eisen, Kupfer, Calcium, Magnesium, Aluminium, Zinn, Blei, Zink und Chrom 73. — Prüfung und Untersuchung 72. — Bestimmung, von kleinen Metallmengen 73; von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure 73.
Thallium, Schnellbestimmung kleiner Mengen neben Blei und Wismut 135.
Thermoelektrische Temperaturmessung 425.
Thermoelemente. Alterung von Nickel-Chromnickel-Thermoelementen 426.
Thorianite, quantitative Mikrogesamtanalyse 142.
Thorium, mikrochemische Bestimmung in Morogoro-Uraninit 142, 144. — Verhalten zu Chinalizarin 247.
Tierisches Material, Bestimmung, der Lipoide und ihrer Bestandteile 439; des Cholesterins 440; der Cholesterinester 441.
Tierteile, Bestimmung des Kupfers 366.
Titan, spektralanalytische Bestimmung in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; mit dem Kleinspektrographen 199; Mikrobestimmung in Morogoro-Uraninit 144.
Titanate, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Titandioxyd, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Titrationen, nephelometrische, Untersuchung 259.
Titriercolorimeter 349.
Titrierstativ für Milchuntersuchungen 219.
Tobiassäure [Naphthol (2)-sulfosäure (1)], Bromierung 365.
m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 261.
m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 260.
o-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 260.
p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 261.
p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 261.
p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-p-toluidin, Verwendung als Trübungsindikator 260.
Torf, Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe 26.

Trennungsmöglichkeiten fester Substanzgemische, graphisches Verfahren zur Berechnung 31.
Trichloräthylen. Verhalten des Bienenwachses gegen Trichloräthylen 159.
Trinkwasser, Apparat zur Kontrolle des Chlorgehaltes 258.
Trockenmilch. Nachweis der wieder aufgelösten Trockenmilch 224.
Trockenpflaumen, Nachweis in Pflaumenmus 376.
Trübungsindikatoren, Anwendbarkeit 260.

Überschwefelsäure, titrimetrische Bestimmung neben Caroscher Säure und Wasserstoffsuperoxyd 209, 212.
Ultrafeinfilter, anorganische, Herstellung 260.
Universalfarbmessapparat 349.
Unverseifbares, Bestimmung in sulfonierten Ölen 150.
Uran, mikrochemische Bestimmung in Morogoro-Uraninit 142, 144.

Vanadin, mikrochemischer Nachweis 113. — Spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung in Edelstählen 196. — Bestimmung, mit dem Spektrallinienphotometer in Legierungen 198; mit dem Kleinspektrographen 199; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 201.
Verbindungen, organische, Bestimmung, durch Oxydation mit Chromsäure 360; des Quecksilbers 367, 368. — Oxydische, Aufschluss mit Ätznatron 341.
Verbrennung auf nassem Wege 360.
Verderben von Fetten, Reaktionen zum Nachweis 156.
Verdünnungsverfahren zur Durchführung von Kobaltbestimmungen 10.
Vergrößerungszahl 425.
Veronal, Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Vesuvian, Aufschluß mit Ätznatron 341.
Viscosefäden, Mikrobestimmung reduzierbarer Schwefelverbindungen 136.
Viscosität, Messung von geschmolzenem Glas 382.
Viscositätskennzahlen von bituminösen Belägen, Untersuchung über die Einwirkung von Wärme und feinsten mineralischen Beimengungen 378.
Vollmilch, Phosphatidgehalt 222.

Wachse 155. — Nachweis in Stoffen zum Nachweis von Schlicht- und Appreturmitteln 77. — Bestimmung, des Schmelzpunktes 159; des Erweichungspunktes 159. — Siehe auch Bienenwachs.
Wärmeleitfähigkeitsmessung, automatische Gasanalyse in der chemischen Industrie 41.
Wässerung von Milch, Bestimmung des Chlors als Vorprobe 219.
Wasser, colorimetrische Bestimmung, des p_H-Wertes bei höheren Temperaturen 89; in Eisessig 55; in sulfonierten Ölen 149; im Schlamm salzhaltiger Seen 377; stark chloridhaltiges Wasser, Bestimmung der Härte 295. — Untersuchung 295. — Beseitigung von Geschmacks- und Geruchsstoffen gewerblichen Ursprungs aus dem Wasser der Wasserversorgung 296. — Steriles, Gewinnung mit Hilfe eines Ultrafeinfilters 260. — Einfluß des Magnesiumgehaltes auf die Krebssterblichkeit 296.
Wasserdampfdestillation, Verwendung in der Fettanalyse 155.
Wasserglas, Schnellanalyse 23.
Wasser-Protein-Verhältnis von fettfreiem Fleisch, Bedeutung für die Wurstanalyse 436.
Wasserstoff, Bestimmung in Metallen 40; Bestimmung geringer Mengen 425. — Ermittlung geringer Mengen 424.
Wasserstoff-Ionen, Messung der Konzentration unter Verwendung von Kaliumferrocyanid als Indikator 263.
Wasserstoffsuperoxyd, titrimetrische Bestimmung neben Caroscher Säure und Überschwefelsäure 209, 212.
Weichmachungsmittel von Stoffen, Bestimmung bei der Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Wein, Prüfung der Reinigungskraft von Kohlen für die Entfärbung 31.
Weindestillate, Einfluß des Brennverfahrens auf die Zusammensetzung und Qualität 374.
Weinessig, Unterscheidung von Spritessig 373.
Weißgoldlegierungen, mikroanalytische Untersuchung 113.
Weißlagermetalle, zinkische, Bemusterung 28.
Weißmetalle, Bestimmung, des Zinns 43; des Arsens 44.

Weizen, Apparatur zur Bestimmung des müllerischen Wertes 285.
Weizenmehl, Bestimmung von Mais 283.
Werkstoffe, metallische, Inhomogenitäten 120.
Wismut, Bestimmung in organischen Stoffen 369; colorimetrische Bestimmung 161. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29.
Wolfram, mikrochemischer Nachweis 113, 131. — Spektralanalytischer Nachweis und Bestimmung in Edelstählen 196. — Mikrochemische Bestimmung 131.
Wolframate, Aufschluß mit Ätznatron 342.
Wolframat-Ion, fällungsanalytische potentiometrische Titration 396, 399.
Wolframlegierungen, hochprozentige, Aufschluß mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat 342.
Wolframmetall, Aufschluß mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat 342.
Wolle, Aufdeckung und Beurteilung chemischer Schädigungen 76.
Würze, Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 281.

m-Xylol, Nachweis und Bestimmung in Xylolgemischen 364.
Xylol-Gemische, Nachweis und Bestimmung von m-Xylol 364.

Zehnkugelrohr zur intensiven Waschung größerer Gasmengen mit kleinen Mengen Absorptionsflüssigkeit 31.
Zellstoff, Mikrobestimmung reduzierbarer Schwefelverbindungen 136.
Zement, Bestimmung des Gipses 273.
Zichorie als Verfälschungsmittel von Kaffee 434.
Ziegenmilch, Unterscheidung von Kuhmilch 221.
Zimtsäure, Bestimmung 58. — Titration mit Hilfe von Trübungsindikatoren 262.
Zink, Nachweis, kleiner Mengen mit Dithizon 409; in Gegenwart anderer Metalle 412; in Textilmaterialien 73; mikrochemischer Nachweis (Modifikation der Rinmans Grün-Reaktion) 112; mikrochemische Reaktionen 119. — Maßanalytische Bestimmung 263; in Aluminium 50; spektralanalytische Bestimmung in Legierungen mit dem Spektrallinienphotometer 198; Mikrobestimmung in Gegenwart verschiedener Metalle 128. — Mikroanalytische Titration 127, 128. — Empfindlichkeit des chemischen Nachweises 29.
Zinkchlorid, Bestimmung in Stoffen zur Erkennung von Schlicht- und Appreturmitteln 77.
Zinkische Weißlagermetalle, Bemusterung 28.
Zinksalze, Fällung mit Hydroxylamin 343.
Zinn 42. — Nachweis in Textilmaterialien 73. — Quantitative Bestimmung, mittels Fällung als Stannosulfid 238; in Seidenbeschwerungen 73; im Zinnkies bei gleichzeitigem Vorhandensein von Cassiterit 42; in Zinnschlacken 42; in Lagermetallen 43. — Mikrobestimmung in Morogoro-Uraninit 144.
Zinnammoniumchlorid, Untersuchung 43.
Zinnkies, Bestimmung von Zinn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cassiterit 42.
Zinnschlacke, Bestimmung des Zinns 42.
Zinnstein, Aufschluß 342.
Zirkone, röntgenspektroskopische Untersuchung auf einen Gehalt an Hafnium 345.
Zirkonium, Mikrobestimmung in Morogoro-Uraninit 144. — Verhalten zu Chinalizarin 247.
Zucker, Unterscheidung der Keto- von den Aldo-Hexosen 96.